Rok V. listopad – grudzień 1947 Nr 11–12

PRZEGLĄD CHEMICZNY

organ

Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Polsce, Polskiego Towarzystwa Chemicznego

oraz

Instytutu Przemysłu Chemicznego

miesięcznik

Treść numeru:

Redakcja i Administracja

Gliwice Politechnika

CENA NINIEJSZEGO ZESZYTU 200 ZŁ.

„PRZEGLĄD CHEMICZNY"

REVUE CHIMIQUE MENSUELLE

organe

de l'Association des Ingénieurs et Techniciens de l'Industrie Chimique en Pologne, de là Sociétè Chimique de Pologne,

et

de l'Institut de l'Industrie Chimique

Année V Novembre — Décembre 1947 № 11–12

TABLE DES MATIÈRES

Redaction: GLIWICE, Ecole Polytechnique Silésienne
Haute Silésie, P o l o g n e.

Rok V. listopad – grudzień 1947 Nr 11–12

PRZEGLĄD CHEMICZNY

organ
Stowarzyszenia Inżynierów i Techników
Przemysłu Chemicznego w Polsce,
Polskiego Towarzystwa Chemicznego
oraz
Instytutu Przemysłu Chemicznego

PROF. DR JÓZEF ZAWADZKI
Politechnika Warszawska.

W sprawie fabrykacji kwasu siarkowego i cementu z gipsu i anhydrytu

Le problème de la fabrication de l'acide sulfurique et du ciment en partant du gypse et de l'anhydrite.

Procesy zmierzające do otrzymywania kwasu siarkowego z gipsu lub anhydrytu były do niedawna zaliczane do tzw. wojennych, możliwych ze względów gospodarczych do zastosowania jedynie w okresie wojennym wobec braku innych lepszych surowców. Pomimo bardzo dużego rozpowszechnienia siarczanu wapnia czynne były przed wojną i to z przerwami zaledwie dwie fabryki: w Leverkusen w Niemczech i w Billingham w Anglii; fabryka w Miramas pod Marsylią w r. 1939 walczyła jeszcze z bardzo dużymi trudnościami. W okresie wojennym powstała w Saksonii, w Wolfen, duża fabryka, która według danych z raportów British Intelligence Objectives *) rozporządzała 4 piecami do wytwarzania cementu i SO_2, z których każdy mógł wyprodukować 100 t SO_2 na dobę. Jest to produkcja mało co mniejsza, niż wynosiła ostatnio całkowita produkcja kwasu siarkowego w Polsce. Próby uruchomienia fabrykacji H_2SO_4 z gipsu były podjęte również w Rosji i podobno w Indiach.

W dzisiejszych czasach sprawa fabrykacji H_2SO_4 z gipsu, czy anhydrytu, będzie zapewne nabierała coraz większego znaczenia wskutek stopniowego wyczerpywania się pokładów pirytów i blendy cynkowej. W kraju naszym, uważanym dawniej z przyzwyczajenia za bogato zaopatrzony w surowce do wyrobu H_2SO_4, dokładniejszy rachunek wskazał, że pokłady naszych surowców siarczkowych starczą nie na długo, import zaś będzie coraz bardziej utrudniony i kosztowny wskutek zmniejszania się zapasów światowych i zwiększania zapotrzebowania na kwas w całym świecie. Z drugiej strony posiadamy, jak wiadomo, wielkie pokłady gipsu w Kielecczyźnie i wielkie pokłady anhydrytu na Dolnym Śląsku. Będziemy zapewne musieli stopniowo przestawiać się na fabrykację kwasu siarkowego z surowców nowych.

Uruchomienie fabryk wymienionych, za wyjątkiem być może fabryki w Wolfen, która rozporządzała długoletnim doświadczeniem wytwórni w Leverkusen, nastręczało bardzo wielkie trudności. Od rozpoczęcia prób technicznych do uruchomienia fabryki w Leverkusen przeszło kilkanaście lat, a i później były trudności w stałym otrzymywaniu dobrego cementu. W próbie cementu, którą miałem sposobność pobrać w Leverkusen w r. 1928, było 0,25% CaS, co niewątpliwie stanowi maximum ilości dopuszczalnej. Zaznaczę przy sposobności, że hala do pakowania cementu

*) Bobrownicki, Przegląd Chemiczny 5, 49 (1947).

była jedynym oddziałem fabryki, który pozwolono mi obejrzeć. Fabrykę w Miramas zwiedzali w początku 1939 r. dość powierzchownie z powodu niechętnego stanowiska gospodarzy, zapewne w związku z nie opanowaniem jeszcze całkowicie procesu, moi ówcześni współpracownicy, prof. Bretsznajder i inż. Żeromski; stwierdzili oni jedynie, że trudności uruchomienia nie zostały pokonane. Jak wiadomo, fabryka w Billingham napotykała również na znaczne trudności. Przyczyny są dość jasne. Proces wytwarzania kwasu siarkowego i cementu z gipsu w taki sposób, by otrzymany cement odpowiadał normom, a skład gazów z reakcji pozwolił przerabiać je łatwo na H_2SO_4 jest procesem bardzo skomplikowanym. Przebiega tam jednocześnie cały szereg reakcji i nadanie tym poszczególnym procesom takich szybkości, by osiągnąć w wyniku ostatecznym cel pożądany, jest rzeczą bardzo trudną. W pierwszym okresie prac technicznych posiadano nadto podstawowe wiadomości teoretyczne jedynie o charakterze raczej jakościowym. Systematyczne, o charakterze ilościowym prace doświadczalne, mające za zadanie opracowanie teoretycznych podstaw procesu, przede wszystkim wyznaczenie położeń równowag reakcji przebiegających w tym procesie podjęte zostały dopiero około r. 1925. Prace te obejmowały jednak przeważnie tylko fragmenty zagadnienia, całość podstaw teoretycznych została opracowana w Polsce w latach od r. 1924 do 1932. Wyniki prac naszych nad równowagami reakcji podstawowych podano w tablicach Landolta-Börnsteina, systematyczne ilościowe prace nad szybkością tych reakcji nie były, o ile mi wiadomo, nigdzie poza Polską prowadzone.

Sądzę, że jest rzeczą konieczną dokładne zaznajomienie się z wynikami prac polskich oraz ważniejszych prac autorów obcych przez nas cytowanych *) każdego, kto zamierza zająć się technicznym urzeczywistnieniem procesu wytwarzania H_2SO_4 z gipsu lub anhydrytu; oszczędzi mu to prowadzenia doświadczeń wstępnych zbędnych, lub z góry skazanych na niepowodzenie.

W Polsce wykonano również szereg prac w skali półtechnicznej i technicznej. Prace te prowadził z ramienia Biura Wojskowego Ministerstwa Przemysłu i Handlu Chemiczny Instytut Badawczy, później zaś przejął je Zakład Technologii Chemicznej Nieorganicznej Politechniki Warszawskiej. Doświadczenia nasze dały odpowiedź na zasadnicze pytania, nie zostały jednak całkowicie ukończone. W momencie, kiedy je przerwano z powodu wybuchu wojny, prace te nie doprowadziły jeszcze do opracowania szczegółowych recept postępowania, dały jednak wskazówki co do sposobu pracy i potrzebnej aparatury. Niestety, za wyjątkiem najwcześniejszych prac Chemicznego Instytutu Badawczego i sprawozdania z pracy dyplomowej jednego z mych współpracowników, inż. Stefana Weycherta, oraz analizy kilku próbek z doświadczeń w Rosi wszelkie materiały i obszerne sprawozdania zostały zniszczone w czasie powstania warszawskiego. Z konieczności więc w miejscach, w których powołuję się na doświadczenia w skali technicznej muszę się opierać na pamięci. Doświadczenia w skali półtechnicznej, które stanowiły wstęp do doświadczeń fabrycznych, opisujemy w osobnym referacie. **)

Sądzę, że byłoby zbędne powtarzać szczegółowo wynik prac teoretycznych, wykonanych przed r. 1938. Większość tych prac można odnaleźć w kilku niezniszczonych bibliotekach, tam zatem czytelników bliżej interesujących się tą sprawą odsyłam. Przypomnę więc tylko w krótkich słowach najważniejsze wyniki, uzupełniając je, jak zaznaczyłem, z pamięci omówieniem wniosków, jakie się nasuwają z wykonanych prac półtechnicznych i technicznych. Na tej podstawie spróbuję nakreślić uwagi na temat rozwiązania praktycznego w skali fabrycznej oraz dalszych prób niezbędnych w zakresie, zależnym od tego, jakie wiadomości praktyczne uda się jeszcze otrzymać o sposobie pracy fabryk czynnych dziś lub w okresie ubiegłym (np. w Wolfen). Trzeba tu podkreślić, że ze względu na skomplikowany charakter procesu i raczej ogólny jego opis w literaturze, projekty w sprawie aparatury opartej na wykorzystaniu starych pieców cementowych, musiałyby być przedmiotem studiów doświadczalnych i oparte na podstawie gruntownego przemyślenia wyników dotychczasowych prac teoretycznych i technicznych. To samo dotyczy wszelkich ewentualnych zmian w aparaturze wypróbowanej w Leverkusen, Wolfen i gdzie indziej.

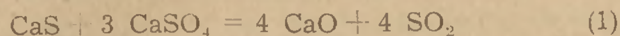
Przeprowadzone przez nas badania równowagi reakcji rozkładu $CaSO_4$ jak również mieszaniny $CaS + 3\,CaSO_4$ powstającej powyżej 500° przez rozkład $CaSO_3$, całkowicie wyświetliły tę stronę zagadnienia. Stwierdzono później dodatkowo, że otrzymanie $CaSO_3$ z CaO i SO_2 w ogóle nie jest możliwe, ponieważ $CaSO_3$ wcale nie tworzy się z CaO i SO_2 w temperaturach poniżej 500°, w których wytworzony inną drogą $CaSO_3$ nie rozkłada się jeszcze na [$CaS + 3\,CaSO_4$]. Poniżej 500° CaO wiąże jedynie niewielkie ilości SO_2 na powierzchni, dając co najwyżej związek powierzchniowy

*) J. Zawadzki i Z. Sobieraj, Przemysł Chemiczny 18, 668 (1934).

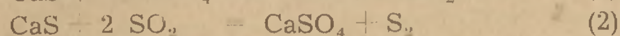
**) Przegląd Chemiczny 5, 245 (1947).

(chemosorpcja); faza stała $CaSO_3$ się nie tworzy. W temperaturach wysokich, które nas tutaj interesują, można mówić tylko o układzie [$CaS + 3 CaSO_4$], nigdy o zwykłym $CaSO_3$, który jako faza odrębna w warunkach naszych nie istnieje.

Poniżej podajemy ciśnienia w stanie równowagi w różnych temperaturach dla $CaCO_3$, $CaSO_4$ i [$CaS + 3 CaSO_4$]. Przypominamy, że reakcja rozkładu [$CaS + 3 CaSO_4$] przebiega z wydzieleniem siarki, to znaczy według równań:

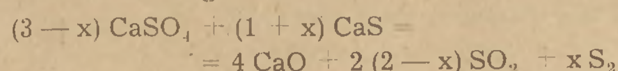


$$CaS + 3 CaSO_4 = 4 CaO + 4 SO_2 \quad (1)$$



$$CaS + 2 SO_2 = CaSO_4 + S_2 \quad (2)$$

lub łącznie według równania:



$$(3 - x) CaSO_4 + (1 + x) CaS = 4 CaO + 2 (2 - x) SO_2 + x S_2$$

(gdzie x oznacza część mola CaS, reagującą według równania (2)

$CaSO_4$		$CaS + 3 CaSO_4$				$CaCO_3$	
°C	p mm	°C	p mm	p mm SO_2	p mm S_2	°C	p mm CO_2
1180	2,4	900	6	4	2	740	53
1210	3,7	960	24	19	5	760	76
1240	7,2	980	35	29	6	780	110
1255	8,5	1000	49	41	8	800	157
1260	9,7	1020	70	57	13	820	228
1280	13,4	1040	100	83	17	840	312
1303	19,5	1060	138	118	20	860	428
1320	23,7	1080	180	154	26	880	601
1340	31,2	1100	233	197	36	900	787
1363	40,9	1120	285	238	47		
1370	47,5	1140	375				
		1160	495				
		1180	620				
		1200	760				

Powstawanie siarki w wyniku procesów niżej podanych prowadzi w razie istnienia CO w gazach do tworzenia się COS. Siarka powstawać zresztą może i drogą redukcji SO_2 przez CO, jasną jest więc rzeczą, że jeśli chcemy mieć gazy nie zawierające szkodliwego COS i szkodliwej również siarki (co poza tym stanowi stratę) nie możemy dopuścić do wytworzenia się w piecu atmosfery redukującej. Oczywiście, że nadmiar CaS zwiększa szybkość reakcji; przejściowo może powstawać siarki więcej, niżby to odpowiadało stanowi równowagi.

Jak widać z tablicy, temperatury, odpowiadające jednakowym ciśnieniom rozkładowym, różnią się znacznie i są dla $CaSO_4$ o około 300° wyższe, niż dla [$CaS + 3 CaSO_4$], a dla [$CaS + 3 CaSO_4$] o około 300° wyższe, niż dla $CaCO_3$.

W obecności SiO_2, Al_2O_3 i Fe_2O_3 rozkład przebiega w temperaturach niższych, ponieważ produktem reakcji nie jest CaO, lecz jego związki z SiO_2, Al_2O_3 i Fe_2O_3. Ścisłe oznaczenie równowagi w ten sam sposób jak dla związków czystych, nie jest tutaj możliwe; dla orientacji podaje na podstawie jakościowych prób Marchal, że ogrzewając mieszaninę $CaSO_4 + SiO_2$ można osiągnąć ciśnienia gazów równe jednej atmosferze już w temperaturze 1273°. W temperaturze tej drogą rozkładu samego $CaSO_4$ otrzymujemy po osiągnięciu równowagi ciśnienie gazu wynoszące zaledwie około 12 mm. Podobny stan rzeczy dotyczy układu [$CaS + 3 CaSO_4$] z tą jednak różnicą, że temperatura potrzebna do rozkładu jest jeszcze niższa.

Na zjawiska te wyraźne światło rzucają przeprowadzone w naszym laboratorium badania nad szybkością reakcji, których wyniki podano w szeregu tablic i wykresów w pracy w Przemyśle Chemicznym z r. 1934 (str. 671 i następne). Odrazu rzuca się w oczy, że mechanizm reakcji jest inny, gdy do wytwarzania cementu bierzemy jako źródło wapnia $CaCO_3$, a inny gdy stosujemy $CaSO_4$. W przypadku pierwszym w temperaturach poniżej 1000° większość $CaCO_3$ rozkłada się na CaO, stanowiący odrębną fazę i ten CaO reaguje później dopiero, głównie w temperaturach wyższych, z tlenkami krzemu, glinu i żelaza. Reakcja bezpośrednia między $CaCO_3$ i tlenkami Si, Al i Fe odbywa się zapewne również, ale w stosunkowo małym stopniu. W przypadku $CaSO_4$ mamy głównie do czynienia z reakcją bezpośrednią $CaSO_4$, a raczej układu [$CaS + 3 CaSO_4$] z tlenkami krzemu, glinu i żelaza; w produktach pośrednich prażenia występują niewielkie tylko ilości CaO, znajdujemy natomiast nieco CaS, który nie zdążył jeszcze wejść w reakcję z $CaSO_4$. Poza tym dla wejścia w reakcję tą czy inną drogą $CaSO_4$ potrzebne są temperatury o paręset stopni wyższe niż dla $CaCO_3$. Musimy mieć wobec tego inny zupełnie rozkład temperatury w piecu, niż w przypadku reakcji z węglanem wapnia. Ilość węgla do redukcji i dopuszczalna zawartość tlenu w gazach ogrzewających musi być dokładnie unormowana, nie możemy dopuścić do powstawania CaS w nadmiarze (nadmiar węgla i atmosfera redukująca). Nie możemy jednak także dopuścić do wypalenia się części węgla, niezbędnego do redukcji, tlenem z gazów ogrzewających, jak również do utlenienia zpowrotem na $CaSO_4$ siarczku wapnia, potrzebnego do reakcji z siarczanem. Atmosfera musi być więc słabo utleniająca w całym piecu, nigdzie redukująca, nigdzie zanadto utleniająca. Jak wiadomo głównym składnikiem dobrego cementu jest alit $3 CaO \cdot SiO_2$;

związek $2 CaO \cdot SiO_2$ ma znacznie gorsze własności hydrauliczne. Otóż alit jest związkiem nietrwałym poniżej 1200°; wyniki doświadczeń*), wykonanych wspólnie z Gotliebem, wskazują że szybkość rozkładu już wytworzonego alitu poniżej 1200° jest znaczna. Musimy więc mieć temperatury znacznie wyższe, niż 1200°, w końcowej części pieca nie tylko dlatego, by $3 CaO \cdot SiO_2$ się utworzył, ale i dlatego, żeby już utworzony nie rozłożył się z powrotem. Z tego względu w doświadczeniach półtechnicznych Chemicznego Instytutu Badawczego z roku 1932/3, gdzie temperatura w piecu zaledwie dochodziła do 1200°, nie można było otrzymać dobrego cementu.

Alit tworzy się z $2 CaO \cdot SiO_2$ i CaO w fazie stałej zbyt wolno; pożądana jest więc obecność faz ciekłych, których przejściowemu powstawaniu zawdzięczamy tworzenie się spieczonego klinkru. Potrzebna do tego temperatura wynosi około 1400°. W tej temperaturze łatwo topią się mieszaniny, zawierające nadmiar $CaSO_4$, powodując powstanie fazy ciekłej w ilości nadmiernej, uniemożliwiającej przebieg potrzebnych reakcji wskutek powstawania wielkich brył i przyklejania się do ścian. Stąd dodatkowe trudności przy fabrykacji cementu z gipsu w porównaniu do cementu zwykłego i konieczność niedopuszczania $CaSO_4$ do stref najwyższych temperatur, gdzie napozór można było spodziewać się rozkładu $CaSO_4$ właśnie dzięki wysokiej temperaturze a więc konieczność zużycia go już wcześniej w reakcji z CaS.

Pierwsze doświadczenia półtechniczne i techniczne zostały przeprowadzone w Polsce po raz pierwszy w Chemicznym Instytucie Badawczym, w pracowni Instytutu, oraz w cementowni Zdołbunowo, pracującej metodą mokrą. Do doświadczeń półtechnicznych służył mały piec obrotowy długości 4 m; w piecu tym nie udało się otrzymać temperatury niezbędnej do otrzymania dobrego cementu (nie przekroczono 1200°), doświadczenia te miały więc charakter prób orientacyjnych. Doświadczenia w Zdołbunowie, wykonane z konieczności metodą mokrą nie dały możności utrzymania przez dłuższy czas odpowiedniej temperatury i dostatecznego stężenia SO_2 w gazach; otrzymanie jednej próbki klinkru, odpowiadającej normom dla cementu portlandzkiego miało raczej charakter przypadkowy, o regularnym prowadzeniu pieca nie mogło być mowy. Doświadczenia te dały jednak sporo obserwacji, które wykorzystać można było w pracach dalszych.

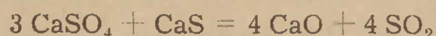
W Zakładzie Technologii Nieorganicznej Politechniki Warszawskiej przeprowadzono doświadczenia w skali półtechnicznej w latach 1935—1936 w piecu obrotowym długości 7 m, zaopatrzonym we wszelkie niezbędne urządzenia pomiarowe, pozwalające między innymi mierzyć temperaturę i pobierać próbki w różnych częściach pieca. W listopadzie 1937 r. wykonano kilka doświadczeń w cementowni „Roś". Chcąc uniknąć trudności, jakie napotkano przy pracy metodą mokrą w doświadczeniach Chemicznego Instytutu Badawczego, pracowano metodą suchą, stosując poza tym gips, pozbawiony wody krystalizacyjnej, drogą uprzedniego prażenia w tym samym piecu, w którym później próbowano otrzymać cement. Dużą trudność w prowadzeniu doświadczeń stanowiło zastosowanie pieca, wybudowanego dla metody mokrej fabrykacji zwykłego cementu. Ze względu na różnice temperatur pieca w pracy metodą suchą i mokrą i obawy uszkodzenia pieca wskutek zbyt wysokiej temperatury w częściach pieca do tego nie dostosowanych nie mieliśmy dostatecznej swobody regulowania temperatury i musieliśmy podporządkowywać się postulatom kierownictwa fabryki, które, oddając fabrykę do doświadczeń, nie chciało się jednak narazić na straty, jakie mogłyby nastąpić, gdyby piec nie wytrzymał doświadczenia. Z powyższego względu nie udało się utrzymać przez cały czas równomiernego przebiegu reakcji; zawartość SO_2 w gazach wahała się w różnych okresach czasu od około 2,5 do 10%. W związku z tym i otrzymane próbki cementu nie były jednakowe co do składu, część z nich odpowiadała normom dla cementu portlandzkiego, w części znajdowano nierozłożony $CaSO_4$, w ilości kilku i kilkunastu procent, a niekiedy także i CaS. Materiał zawierający dużo $CaSO_4$ łatwo się topi, co utrudnia normalne przesuwanie się ładunku w piecu i zmusza do zabiegów, niełatwych do wykonania w piecu nieodpowiednim.

Zniszczenie opisu doświadczeń, wszystkich notatek i materiałów nie pozwala na podanie bardziej szczegółowych informacji, niewątpliwie jednak doświadczenia wykonane dały dalsze cenne wskazówki i spodziewano się, że przeprowadzenie następnej serii prób w piecu obrotowym, przystosowanym do metody suchej, pozwoli na opracowanie procesu, dające możność pracy w warunkach ustalonych. Podkreślić jednak należy, że w normalnych warunkach należałoby nie korzystać ze zwykłych pieców obrotowych, przeznaczonych do fabrykacji cementu z $CaCO_3$ metodą suchą, lecz zbudować piec nowy, przystosowany do zmienionych warunków procesu (wyższe temperatury i inny ich rozkład) wtedy dopiero możnaby liczyć na pełne powodzenie.

---

*) przedstawione do P. A. U.

Jednocześnie z pracami powyżej omówionymi prowadzono w skali półtechnicznej w małym piecu obrotowym próby otrzymywania CaS drogą redukcji $CaSO_4$ węglem. Wyniki tych prac były bardzo dobre; otrzymano wydajność powyżej 90%, podczas gdy, jak wiadomo, w niemieckich instalacjach fabrycznych przeciętnie uzyskiwano zaledwie 70%. Doświadczenia te są o tyle interesujące dla tematu nas tutaj obchodzącego, że stwierdzają jasno, iż redukcja $CaSO_4$ na CaS jest procesem znacznie szybszym, niż reakcja według równania:



$$3\,CaSO_4 + CaS = 4\,CaO + 4\,SO_2$$

co ma duże znaczenie dla zrozumienia przebiegu procesów i ich opanowania.

Poniżej wrócimy jeszcze do sprawy, czy napisane równanie oddaje całkowicie istotny przebieg reakcji między CaS i $CaSO_4$, zmieszanymi ze sobą lub też powstałymi na skutek reakcji tak przeprowadzonej, by wynikiem jej była przemiana na CaS tylko ¼ części początkowego $CaSO_4$.

Znamy trzy a raczej cztery zasadniczo różne metody wypalania cementu:

1) Wypalenie w piecu obrotowym
   a) metodą mokrą, gdzie do pieca doprowadzamy szlam, zawierający 36—40% wody,
   b) metodą suchą, gdzie wprowadzamy do pieca mieszaninę surowców starannie zmieloną i zwilżoną zlekka na tyle tylko, by gazy nie unosiły zbyt wielkich ilości pyłu,
2) wypalanie w piecu szybowym, gdzie musimy wprowadzać materiał w postaci brykietów,
3) wypalanie w piecu Lurgi, skonstruowanym na wzór pieców do prażenia rud siarczkowych i innych systemem Dwight-Lloyd'a.

Pomijamy omówienie metod, które nie wyszły z okresu prób, np. metody Basset'a, oraz różnych odmian w metodach opisanych, ponieważ nie będzie to nam potrzebne do rozważań dalszych.

Gdy chcemy wytwarzać cement z gipsu, musimy ze względu na zbyt wysokie temperatury, potrzebne do reakcji między $CaSO_4$ i SiO_2, Al_2O_3 i Fe_2O_3 do mieszaniny surowców dodać węgla w ilości, potrzebnej do przeprowadzenia częściowej redukcji. Ilość węgla, ilość gazów spalinowych, atmosfera w piecu utleniająca lub obojętna, rozkład temperatur, czas przebywania mieszaniny reagującej w piecu i poszczególnych jego częściach (temperatura!), są to najważniejsze czynniki, od których zależy przebieg procesu.

Stosując piec obrotowy, uniezależniamy jak gdyby proces redukcji od ogrzewania; dajemy do mieszanki substratów w zasadzie tyle tylko węgla, ile jest potrzebne, by zredukować czwartą część $CaSO_4$ na CaS. Ten CaS daje nam dzięki reakcji z niezmienionym $CaSO_4$, według równań podanych wyżej SO_2 i CaO, wchodzące w reakcję ze składnikami gliny.

Podajemy tu, oczywiście, schemat uproszczony, bowiem, jak widzieliśmy wyżej, reakcja tylko częściowo prowadzi przez rozkład na CaO i następne wiązanie tego CaO z SiO_2, Al_2O_3 i Fe_2O_3; głównie przebiega reakcja bezpośrednia między układem [$CaS + 3\,CaSO_4$], krzemionką, Al_2O_3 oraz Fe_2O_3. Nadmiar węgla musi powodować **powstawanie** w nadmiarze CaS; to samo otrzymamy, gdy atmosfera gazowa jest redukująca (CO w gazach spalinowych). Niedostateczne ilości węgla lub jego częściowe wypalenie tlenem, zawartym z powodu nadmiaru powietrza w gazach spalinowych, prowadzi do tego, że potrzebna część $CaSO_4$ w ogóle się nie zredukuje. Wreszcie tlen zawarty w gazach może utleniać CaS z powrotem na $CaSO_4$.

W procesie tak skomplikowanym, o którym mówimy, może się zdarzyć, że różne procesy niepożądane odbywają się jednocześnie w różnych częściach pieca i że atmosfera (zawartość O_2 w gazach, względnie zawartość CO) jest w różnych miejscach pieca różna, dlatego opanowanie procesu nastręcza wielkie trudności. W każdym razie opanowanie tych trudności w piecu obrotowym jest dlatego łatwiejsze, że węgiel do redukcji wprowadza się w ilości potrzebnej w mieszance surowców, zaś węgiel do ogrzewania spala się u wylotu pieca, gdzie w przeciwprądzie dopływa produkt już po głównej reakcji.

Inaczej się ma sprawa w automatycznym piecu szybowym jeżeli chcemy w nim wypalać cement z gipsu. Wprowadzamy tam razem $CaSO_4$, glinę, węgiel potrzebny do redukcji i węgiel do spalania. Część tego węgla spala się tlenem powietrza i daje potrzebną temperaturę, część służy do redukcji. Regulacja tu jest znacznie trudniejsza. Szybkość redukcji $CaSO_4$ węglem na CaS jest procesem nieco szybszym, niż dalsza reakcja układu [$CaS + 3\,CaSO_4$] ze składnikami gliny, prowadząca do powstawania SO_2 i tworzenia się klinkru. Różnice w szybkości nie są tu tak wielkie jak te, które występują wówczas gdy prażymy $CaSO_4$ z węglem w ilości potrzebnej do otrzymania z $CaSO_4$ układu $CaS + 3\,CaSO_4$, a nawet gdy stosujemy mieszankę $CaSO_4 + SiO_2 + C$ *). W produktach jednak pośrednich prażenia $CaSO_4$ z gliną i węglem występują pewne ilości CaS na-

*) Przemysł Chemiczny **18**, 671 do 673 (1934).

wet wtedy, gdy pracujemy w piecu obrotowym i dajemy do mieszanki ilość węgla redukcyjnego ograniczoną do minimum. Ilość CaS wzrasta, gdy redukcja odbywa się wobec nadmiaru węgla. Uregulowanie procesu w piecu szybowym, tak by po spaleniu części węgla, przeznaczonej do ogrzewania, pozostała tylko część teoretycznie potrzebna do redukcji nie jest mym zdaniem praktycznie wykonalne wobec jednoczesnego przebiegu obu procesów, spalenia węgla tlenem z powietrza i redukcji $CaSO_4$. Trudno w tych warunkach zapobiec, by redukcja $CaSO_4$ nie posunęła się dalej, niż nam potrzeba; powstaje wtedy w nadmiarze CaS, który nie znajduje już w dostatecznej ilości $CaSO_4$ do reakcji. Część tego CaS może utlenić się z powrotem do $CaSO_4$ niezużytym tlenem z powietrza, będzie to jednak się odbywało głównie na powierzchni ziarn, tak że zamiast subtelnej mieszaniny CaS i $CaSO_4$ w odpowiednim stosunku w każdym miejscu, mamy jakby osobno CaS i $CaSO_4$, które, mało stykając się ze sobą, w niewielkim stopniu mogą wchodzić w reakcję.

Nie jest wykluczone, że mechanizm redukcji nie jest tak prosty, jak podawaliśmy, przyjmując, że pod działaniem węgla część $CaSO_4$ przechodzi w CaS, a część pozostaje niezmieniona. Jest rzeczą wysoce prawdopodobną na podstawie znanej reakcji $4\,CaSO_3 = CaS + 3\,CaSO_4$, która przebiega powyżej 500°, że układ $[CaS + 3\,CaSO_4]$ nie jest zwykłą mieszaniną lecz stanowi jedną fazę o składzie $CaSO_3$ i o określonej strukturze krystalograficznej, tak jednak nietrwałej, że pod względem chemicznym układ taki zachowuje się jak mieszanina i daje reakcje na CaS i $CaSO_4$ jednocześnie, nie dając wcale, jak wiemy, reakcji na $CaSO_3$. Stanowiłoby to pewną analogię do zachowania się kaolinitu, który w temperaturze powyżej 500°, tracąc wodę, przechodzi w układ, zachowujący się pod względem chemicznym, jak mieszanina, choć niektórzy badacze sądzą, że mamy tam do czynienia z metakaolinitem, to znaczy, że więź między SiO_2 i Al_2O_3 nie została całkowicie zerwana, lecz że stanowią one wspólnie jedną fazę.

Próbowaliśmy wyjaśnić tę sprawę, studiując rozkład $CaSO_3$ na CaS i $CaSO_4$ za pomocą promieni rentgenowskich, niestety, wojna przerwała podjętą pracę i wznowienie jej będzie dopiero możliwe po uzyskaniu aparatów do badań strukturalnych metodą Roentgena. W każdym razie nie ulega wątpliwości, że $CaSO_4$ zredukowany częściowo, tak by skład materiału odpowiadał wzorowi $CaSO_3$, łatwiej i szybciej reaguje z tlenkiem krzemu, glinu i żelaza, niż sztucznie sporządzona mieszanina CaS i $3\,CaSO_4$ o tym samym składzie.

Na podstawie powyższego wyprowadzić należy wniosek, że przerabianie $CaSO_4$ na cement w piecu szybowym, musi być niesłychanie trudne, jeśli nie niemożliwe. Nie da się uniknąć nadmiaru bądź CaS, bądź $CaSO_4$ w produkcie; to ostatnie przyczynia się do powstawania brył stopionego materiału w wysokiej temperaturze. Moim zdaniem próby opierania fabrykacji kwasu siarkowego i cementu na pracy w piecach szybowych byłyby poronione wobec niesłychanie małych widoków dojścia wogóle do pomyślnego rozwiązania zagadnienia.

W metodzie Lurgi mieszamy również surowce do wyrobu cementu z ilością węgla potrzebną nie tylko do redukcji, lecz i do podtrzymania odpowiedniej temperatury. Warunki procesu są tu jednak na tyle różne jak w ogólności w procesach, opartych na metodzie Dwight-Lloyda, szybkości reakcji przez bardzo krótki czas bardzo wysokiej temperatury, są o tyle większe, że wyprowadzenie wniosków a priori mogłoby być nieuzasadnione. Przypuszczam, że metoda ta, według której pracuje jedna z cementowni na ziemiach odzyskanych i która i dla wielu nowych procesów może być metodą przyszłości, winna być przedmiotem studiów u nas i że podczas tych studiów można podjąć również ubocznie próby wypalania cementu z gipsu. Sądzę jednak, że jest to sprawa dalsza i że dziś należy oprzeć się stanowczo na wypróbowanej w technice i w dużym stopniu zbadanej u nas metodzie, opartej na zastosowaniu pieca obrotowego.

Z góry odrzucam zastosowanie metody mokrej. Daje ona większe zużycie paliwa, mniejszą zawartość SO_2 w gazach, większe trudności w otrzymywaniu należytego rozkładu temperatur, prócz tego wielkie ilości pary wodnej w gazach, które trzebaby usuwać wielkim kosztem. Zastosowanie metody mokrej katalizy (używanej do przerobu gazów ze spalania H_2S), może w naszym przypadku napotkać na duże trudności (sprawa pyłu), nie usuwając poza tym złych stron metody mokrej. Drogą eliminacji dochodzimy do wniosku, że na razie realna jest tylko metoda sucha w piecu obrotowym, wypróbowana zresztą w przemyśle. Z doświadczeń, jakie prowadziliśmy w piecu półtechnicznym, wynika, że stosować do przerobu można równie dobrze gips, jak i anhydryt. Przy zastosowaniu gipsu nieodwodnionego jest sporo pary wodnej w gazach, dochodzi również proces endotermiczny niezbyt pożądany, wydaje się więc że opłaci się sporządzać mieszankę do wyrobu cementu z gipsu odwodnionego, tym bardziej, że, jak się zdaje, gips taki łatwiej wcho-

dzi w reakcję. W ten sposób prowadziliśmy doświadczenia w cementowni Roś. Przy budowie pieca trzeba uwzględnić, że podstawowe reakcje rozkładu siarczanu wobec węgla i produktów rozkładu gliny przebiegają w wyższej znacznie temperaturze, niż rozkład $CaCO_3$ w zwykłej metodzie wytwarzania cementu; trzeba to uwzględnić przy budowie pieca. Bardzo ważna jest możliwość starannej, stałej i dokładnej kontroli składu gazów i temperatury, by nie dopuszczać do wahań atmosfery gazów, która w zwykłej metodzie fabrykacji cementu z $CaCO_3$ jest prawie bez znaczenia dla samego procesu, a może wpływać tylko nieco na zużycie opału. Sądzę, że bliższe zaznajomienie się z nowoczesną instalacją (np. Wolfen) byłoby najbardziej celowym punktem wyjścia dla budowy odpowiednich pieców. Przyswojenie metody pracy w takich piecach pomimo skomplikowanego charakteru procesu nie będzie wobec znajomości podstaw teoretycznych reakcji nastręczało większych trudności.

Instytut Przemysłu Chemicznego
Warszawa.

RÉSUMÉ

L'auteur met en évidence l'importance pour la Pologne du problème de la production de l'acide sulfurique en partant du gypse ou bien de l'anhydrite. La difficulté de la réalisation technique de la méthode consiste en ce qu'il est nécéssaire d'obtenir du ciment, dont les propriétés correspondent a celles exigées par les normes, tandis que la composition des gaz doit permettre leur transformation aisée en acide sulfurique. L'étude systématique experimentale des bases théorique de ce procédé a été poursuivie par l'auteur avec ses collaborateurs de 1924 jusqu'en 1938. On a executé aussi une série d'essais sémi-techniques et dans des fours industriels, interrompue par la guerre avant que tous les détails du procès technique soient mis à point. L'auteur résume la théorie des phénomènes en jeu d'après les résultats des travaux sur l'equilibre de la décomposition du sulfate de calcium et la vitesse de la réaction executés à l'Ecole Polytechnique de Varsovie. Il termine par l'analyse critique des différentes méthodes de la cuisson du ciment dont il conclut qu'à présent la seule méthode pratique est celle de la cuisson sèche dans un four rotatoir.

JÓZEF ZAWADZKI i S. WEYCHERT
Politechnika Warszawska.

O otrzymywaniu dwutlenku siarki i cementu z gipsu i anhydrytu

Sur la fabrication de l'anhydrite sulfureux en partant du gypse et de l'anhydrite.

Rozpoczęte w r. 1920 w Zakładzie Technologii Chemicznej Nieorganicznej prace nad otrzymywaniem kwasu siarkowego i siarki z siarczanów, przede wszystkim z gipsu, zostały zakrojone na dość szeroką skalę i objęły zarówno badania teoretyczne, jak i techniczne. Najważniejsze wyniki prac laboratoryjnych zostały podane do druku [1], [2]), natomiast z ogłoszeniem wyników dalszych zwlekano do ukończenia pracy. Zaznaczyć należy, że Chemiczny Instytut Badawczy prowadził również prace półtechniczne, techniczne i pomocnicze laboratoryjne nad tym tematem [3]). Niestety, materiały dotyczące badań naszych w skali fabrycznej, wykonanych dzięki uprzejmości inż. Antoniego Eigera w r. 1937/8 w cementowni „Roś" przeważnie zaginęły; protokóły z doświadczeń zostały całkowicie zniszczone, przepadła również pomocnicza praca inż. S. Kruszewskiego o redukcji $CaSO_4$ na CaS; przechowała się jedynie część analiz próbek z Rosi, wykonanych przez inż. J. Grębskiego. Ocalała poza tym część materiałów z doświadczeń wstępnych w skali półtechnicznej, wykonanych w r. 1936. Ze względu na szereg ciekawych obserwacji, z których korzystano w pracach dalszych i które mogą mieć znaczenie i obecnie wobec projektowanego wznowienia studiów nad zagadnieniem wytwarzania cementu z gipsu i realizacji tej metody w kraju naszym, podajemy krótkie streszczenie uzyskanych wyników.

Były to doświadczenia wstępne, prace dalsze, których opisu wobec zaginięcia materiałów podać nie możemy, nie dały właściwie nic nowego, pozwoliły jedynie dzięki lepszemu opanowaniu pieca i sposobu prowadzenia reakcji na uzyskanie nieco lepszych wyników, co skłoniło do podjęcia prac w dużym piecu obrotowym w cementowni „Roś". Doświadczenia w Rosi były prowadzone pod kierunkiem J. Zawadzkiego przy pomocy dr. S. Bretsznajdera; w. pracach tych brali udział inżynierowie Gocłowski, Grębski, Kruszewski, Leszczyński, Sulikowski, Weychert, Zosiuk i mechanik Sarnowicz; ponadto kierownik techniczny ce-

mentowni „Roś", dawny pracownik Zakładu Technologii Nieorganicznej, inż. Sobieraj. Kilka uwag z związku z tymi doświadczeniami podajemy w końcu niniejszego referatu oraz w referacie pod tytułem: „W sprawie fabrykacji kwasu siarkowego i cementu z gipsu i anhydrytu". [4])

Dla braku miejsca rezygnujemy z podania bardzo obszernej literatury przedmiotu; prawie pełny jej wykaz do r. 1930 znajduje się w książce Waesera „Handbuch der Schwefelsäurefabrikation" t. 1 (1930), prace rosyjskie do r. 1940 w książce Malina „Technołogia siernoj kisłoty" (1940); poza tym wiele cytat czytelnik znajdzie w pracach wymienionych powyżej [1]), [3]), szczególnie w pracy [2]).

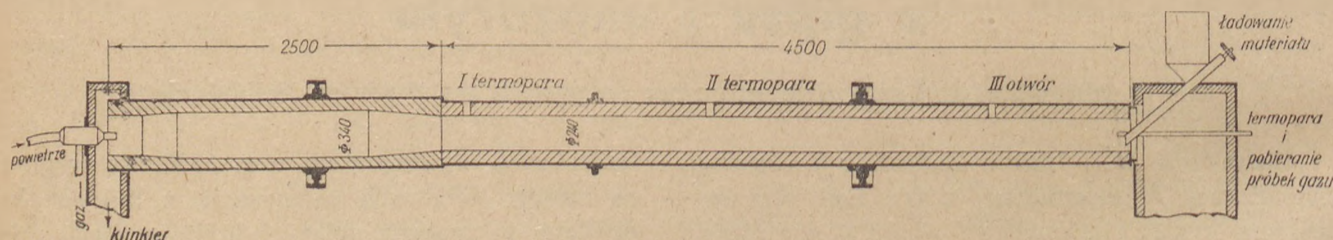
Ograniczymy się również tylko do kilku drobnych uwag na temat stosowanej aparatury, jej montażu i stopniowego przystosowywania do wymagań procesu, główną uwagę zwrócimy na omówienie wyników doświadczeń. Doświadczenia te prowadzono w małym piecu obrotowym (rys. 1), przystosowanym do ogrzewania gazem i pracy metodą suchą.

Piec ten długości 7 m miał wewnętrzną średnicę kanału w części przedniej (za palnikiem) 340 mm, w części dalszej 240 mm. Część przednia wyłożona szamotą o wysokiej ogniotrwałości (powyżej 36 stożka Seegera) miała długość 2,4 m, część dalsza wyłożona szamotą zwykłą (stożek 32) długość 4,6 m.

dunku, dalsze poprawki były wynikiem obserwacji przy pierwszych wypalaniach.

Chcąc zdać sobie sprawę z funkcjonowania pieca, zaczęto od doświadczeń, polegających na wypalaniu cementu z $CaCO_3$ i gliny. Doświadczenia trwały zwykle około 8—12 godzin, nie licząc w tym okresu rozgrzewania pieca.

Doświadczenie pierwsze miało na celu sprawdzenie, czy uda się otrzymać odpowiednie temperatury, niezbędne dla wypalenia klinkru, oraz zapoznanie się ze sposobami prowadzenia ognia. Napotkano narazie duże trudności. W tzw. sferze spiekania tuż za palnikiem, tj. tam, gdzie temperatura powinna być najwyższa, osiągnięto początkowo zaledwie 1000° C, później po długim okresie regulowania udało się otrzymać 1200° C. W tych warunkach, jak wiadomo, nie można otrzymać cementu, ponieważ główny jego składnik, alit $3\,CaO \cdot SiO_2$, jest poniżej tej temperatury nietrwały i tworzyć się nie może; poza tym pamiętać należy, że nie tylko wysokie temperatury. ale i czas przebywania mieszanki reagującej w sferze najwyższej temperatury decyduje o wynikach procesu. W doświadczeniu opisanym materiał wychodzący z pieca nie był spieczony i niczym nie przypominał klinkru cementowego Szukając przyczyny otrzymywania za niskiej temperatury, stwierdzono, że nie zbyt mała ilość gazu, lecz zbyt długi płomień jest tutaj winowajcą. Gdy temperatura koło palnika wynosiła



Rys. 1.

Aparatura była zaopatrzona w urządzenia do pomiaru temperatury i do pobierania próbek w różnych częściach pieca; temperaturę strefy najgorętszej mierzono za pomocą pyrometrów optycznych, temperaturę w trzech innych punktach pieca za pomocą termopar, nie zatrzymując ruchu pieca. Urządzenie pieca dostosowano do konieczności pomiarów ciśnienia i ilości doprowadzanego gazu i powietrza, pomiarów i regulacji ciągu, wreszcie analizy gazów z reakcji.

Praca nad opanowaniem ruchu pieca, ładowaniem materiału, regulacją ilości przepuszczanego materiału, doprowadzanego powietrza i gazu trwała przez wiele miesięcy, podczas których trzeba było przebudowywać różne części aparatury. Pierwsze zmiany niezbędne wykonano w związku z próbami ogrzewania pieca bez ła-

1200°, w środku pieca zmierzono 1000°, a w końcu pieca 800°. Taka wysoka temperatura w końcu pieca jest zbędna, a konsekwencją jej jest to, że bardzo dużo ciepła uchodzi z gazami do komina. Poza tym stwierdzono, że w przedniej części pieca powietrze dostaje się nie tylko przez palnik, lecz i przez nieszczelności w komorze przedniej, fałszywe powietrze dostawało się również przez nieszczelności do komory pyłowej, wpływając na ostudzenie gazu i zmniejszając ciąg. Odpowiednie uszczelnienie, skrócenie płomienia i poprawki w palniku pozwoliły na znaczną poprawę funkcjonowania pieca, a jednocześnie na obserwowanie we wnętrzu pieca półtechnicznego zjawisk znanych w fabrykach cementu, związanych z powstawaniem faz ciekłych w pewnym okresie wypalania.

O prawidłowym funkcjonowaniu pieca decyduje nie tylko uzyskanie odpowiedniej temperatury, ale także czas, w jakim materiał przebywa w strefie najwyższych temperatur, jak również zresztą i w temperaturach niższych, panujących w różnych częściach pieca, oraz związany z tym rozkład temperatur w piecu.

Regulacja czasu wypalania w piecach przemysłowych odbywa się głównie drogą zmian szybkości obrotów pieca, regulacja temperatury zaś przez zmianę szybkości podawania węgla do palnika. Możemy otrzymać produkt nieodpowiedni (przepalony) zarówno w skutek zbyt wysokiej temperatury, jak i wskutek zbyt wolnego biegu pieca; produkt niedopalony powstaje, gdy temperatura jest za niska, lub bieg pieca za szybki.

Jak wiadomo, w procesie wypalania cementu w strefie wysokich temperatur obserwuje się spiekanie, tj. powstawanie w niewielkiej ilości faz ciekłych, które później krzepną i powodują otrzymywanie twardego spieczonego klinkru. Powstawanie faz ciekłych ułatwia tworzenie się alitu $3\,CaO \cdot SiO_2$ ze związku $2\,CaO \cdot SiO_2$, który w swej odmianie zwanej belitem ma wprawdzie własności hydrauliczne, ale znacznie mniejsze od alitu. Z drugiej strony zbyt daleko posunięte nadtapianie i mięknięcie mieszaniny reagującej wywołuje zbijanie się materiału w bryły i klejenie do ścian, co stanowi objaw niepożądany. Musimy prowadzić ogień tak, by doprowadzić do stanu mięknięcia, ale jednocześnie przeciwdziałać tworzeniu się tzw. pierścieni, polegającemu na przylepianiu się mas półciekłych do ściany pieca. Możemy to osiągnąć drogą periodycznego zmniejszania ciągu na pewien czas w chwili, gdy pierścień się tworzy; stygnie on wtedy i odpada od ściany. W pierwszych doświadczeniach naszych w piecu półtechnicznym przy wypalaniu zwykłego cementu nauczyliśmy się obserwować te same zjawiska i walczyć z nimi skutecznie.

Po stwierdzeniu, że w piecu naszym można osiągnąć potrzebną temperaturę i dostatecznie dobrze regulować długość płomienia i czas przebywania materiału w piecu podczas wypalania, przystąpiliśmy do właściwych doświadczeń nad wypaleniem cementu z siarczanu wapnia. Piec nasz był ogrzewany gazem miejskim. Ze względu na dużą zawartość wodoru w gazie, co stwarza warunki nieco różne od warunków w piecu obrotowym, opalanym pyłem węglowym, próbowaliśmy zastosować wytwarzany w podręcznym półtechnicznym generatorze gaz powietrzny, a raczej generatorowy, ponieważ spalaliśmy węgiel, a nie koks. Nie udało nam się jednak w tych warunkach, otrzymać dostatecznie wysokiej temperatury, wobec czego wszystkie właściwe doświadczenia nad wypaleniem cementu z siarczanu wapnia były prowadzone na gazie miejskim.

Pierwsze próby wykonaliśmy z mieszanką anhydrytową. W doświadczeniach tych analizę gazów wykonywano za pomocą przyrządu O r s a t a, SO_2 oznaczano metodę R e i c h a (w późniejszych doświadczeniach fabrycznych stosowano automatyczny aparat „Mono"); w próbkach wypalonych oznaczaliśmy niezwiązany CaO opracowaną w naszej pracowni metodą fenolową [5]); CaS rozkładaliśmy kwasem w strumieniu wodoru i następnie oznaczaliśmy wydzielony H_2S jodometrycznie; inne analizy, jak również próby wytrzymałościowe wykonywaliśmy według polskich norm dla cementu portlandzkiego.

Nowy czynnik, który należało uwzględnić w tych doświadczeniach, była to atmosfera w piecu. Gdy wypalamy cement zwykły, trochę mniejszy, czy większy nadmiar powietrza użytego do spalania pyłu węglowego może wpływać nieco na bilans cieplny i zużycie opału, nie ma jednak znaczenia z punktu widzenia procesów, przebiegających w czasie wypalania. W przypadku zastosowania $CaSO_4$, który częściowo redukuje się wskutek dodawania węgla do mieszanki, sprawa ma się inaczej i jak się okazało, zarówno w doświadczeniach naszych, jak i poprzednich laboratoryjnych i fabrycznych w Leverkusen, możemy z pożytkiem pracować jedynie w dość wąskich granicach.

Z doświadczeń wykonanych przez Chemiczny Instytut Badawczy i z pierwszych naszych doświadczeń wynikało, że zakłócenia spowodowane topieniem się materiału w strefie wysokich temperatur występują w przypadku wypalania cementu z siarczanu wapnia znacznie silniej, niż przy wypalaniu ze zwykłych surowców ($CaCO_3$). W ogłoszonym w r. 1934 streszczeniu [1]) szczegółowego sprawozdania z doświadczeń wykonanych przez Chemiczny Instytut Badawczy przypisano topienie się materiału i klejenie w bryły nawet w stosunkowo niskiej temperaturze w strefie ogniowej dużej zawartości CaS.

Z drugiej strony z pracy wykonanej przez jednego z nas wspólnie z S o b i e r a j e m [3]) stwierdzono, że $CaSO_4$ prażony z SiO_2 tworzy w wyższych temperaturach mieszaniny łatwo ulegające stopieniu i że dodatek węgla, zwiększając rozkład $CaSO_4$ (tworzenie się układu $CaS + 3\,CaSO_4$) skutecznie temu stapianiu się zapobiega, natomiast że obecność tlenu w atmosferze, w której wypalanie się odbywa, neutralizuje działanie węgla, który po prostu częściowo się wypala przed wejściem w reakcję.

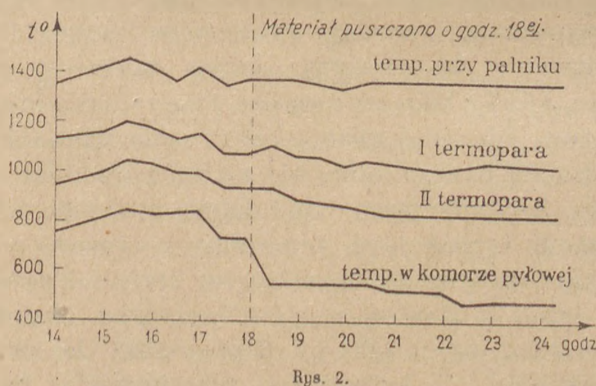
W pierwszym wypalaniu mieszanki anhydrytowej o module hydraulicznym 1.8 i stosunku

molowym $CaSO_4$: C w mieszance równym 1 : 0,57 pracowano w atmosferze utleniającej (pragnęliśmy zapobiec powstawaniu dużych ilości CaS w produkcie, COS w gazach itp.). W chwili, gdy osiągnięto temperaturę 1270° w strefie spiekania (obszar najwyższych temperatur zaraz za palnikiem) materiał zaczął się silnie nadtapiać i kleić w bryły. Zawartość O_2 w spalinach wynosiła w tym momencie 3,2%, zawartość SO_2 zaledwie 1%. Podwyższenie temperatury spowodowało bardzo silne topienie się i zlepianie materiału, który zaczął się formować w gruby i długi walec. Walec ten z trudem usunięto mechanicznie po przerwaniu ognia; próba dalsza prażenia w temperaturze 1260° dała produkt mniej stopiony i mniej się klejący. Stapianie i klejenie rozpoczęło się dopiero około 1400°. Jednocześnie stwierdzono, że zawartość tlenu w gazach spalinowych obniżyła się do 2,1%, jednocześnie zjawiły się ślady CO. Analiza próbek w tym stadium doświadczenia wykazała 15% $CaSO_4$, 0,34% CaS i 0,49% CaO niezwiązanego w próbce pobranej w okresie, gdy stapianie się rozpoczęło się już w 1270°; taka sama próbka, w której produkt zaczął się topić około 1400°, zawierała 13,25% $CaSO_4$ i zaledwie 0,44% CaS. Natomiast w próbkach materiału nietopiącego się znajdywano np. 2,92% $CaSO_4$ i 23,47% CaS (temp. 1300°) lub 2,41% $CaSO_4$ i 9,15% CaS (temp. 1350°). Skądinąd w próbkach nadtopionych w 1350° i 1380° znajdywano np. 6,78% $CaSO_4$ i 7% CaS, lub 7,25% $CaSO_4$ i 8,90% CaS. Doświadczenia te wskazują wyraźnie, że głównym powodem wczesnego stapiania się mieszaniny, tylko częściowo przereagowanej, stanowi obecność większych ilości $CaSO_4$ natomiast że można otrzymać materiał zawierający nawet 23,47% CaS, który w temp. 1300° wcale się nie topi. Dla bliższego wyjaśnienia tej sprawy sporządzono stożki o określonym składzie i badano za pomocą stożków Seegera ich temperatury topliwości. Okazało się, że np. próbka z wypalania $CaSO_4$ ze składnikami gliny w ilości odpowiadającej modułowi 1,8, zawierająca 28,5% $CaSO_4$, topi się już w 1280°.

Na podstawie tych prób przedwstępnych, zgodnych z wynikami poprzednich prac laboratoryjnych, wyprowadzono wniosek, że atmosfera utleniająca (zawartość O_2 w gazach powyżej 2%) jest szkodliwa dla procesu, powoduje bowiem dostawanie się do strefy spiekania znacznych ilości $CaSO_4$, a w związku z tym stapianie się materiału, przyklejanie się do ścian i formowanie brył.

Zawartość SO_2 w próbkach wstępnych wynosiła od 0,5—1%; było to konsekwencją zbyt małej ilości materiału ładowanego do pieca w jednostce czasu. Zastosowanie małego ładunku w pierwszych próbach, gdzie trzeba było ustalić przyczyny nienormalnego ruchu, topienia się i klejenia mas było konieczne. Z chwilą zorientowania się w pierwszym przybliżeniu w rodzaju napotykanych trudności i w sposobach walki z nimi, oraz opanowania do pewnego stopnia sprawy regulowania atmosfery w piecu, można było pomyśleć o znacznym zwiększeniu przerobu, a więc stosunku ilości SO_2, jaki teoretycznie mógł powstać, do ilości gazów spalinowych.

W doświadczeniu z kolei wykonanym ładowano do pieca 40 kg na godzinę odpowiednio dobranej mieszaniny (2 razy więcej niż w doświadczeniach wstępnych), obroty pieca pozostawiono bez zmiany. Moduł hydrauliczny, obliczony teoretycznie, wnosił 1,8% ($CaSO_4$ wprowadzono w postaci anhydrytu); ładowanie rozpoczęło się w temp. 1380° w strefie spiekania, około 1090° przy termoparze I i 940° przy termoparze II.



Rys. 2.

Jak widać z załączonego wykresu (rys. 2), spadek temperatury z chwilą rozpoczęcia ładowania zaznaczył się nieco wyraźniej tylko w końcu pieca, tuż koło miejsca ładowania surowca, w strefie spiekania i w środku pieca obniżenie temperatury było minimalne. Ilość wypalonego gazu pozostała bez zmiany. Świadczy to o tym, że w ogólnym bilansie cieplnym całego naszego urządzenia ciepło zużywane na wypalenie surowca nie jest pozycją dużą. Można więc było spodziewać się, że termiczna wydajność pieca pozwoli na dalsze zwiększenie przerobu, które w konsekwencji doprowadzić musi do zwiększenia zawartości SO_2 w gazach.

W doświadczeniu stosowano atmosferę utleniającą i starano się drogą regulowania nadmiaru tlenu ustalić warunki, w jakich pozostają w produkcie duże ilości $CaSO_4$, wywołujące stapianie się materiału, w jakich $CaSO_4$ przestaje występować w większych ilościach w klinkrze, wreszcie w jakich obok $CaSO_4$ zaczyna występować CaS. Cel osiągnięto ze względu na trudności ścisłego regulowania składu gazów ze spalania tylko częściowo, otrzymano na postawione pytania odpowiedź jedynie o charakterze jakościowym.

W godzinę po rozpoczęciu ładowania materiał ukazał się przy palniku, wkrótce potem zaczęły się tworzyć duże nadtopione bryły i temperatura w strefie spiekania wynosiła 1370°, procent tlenu wzrósł do 4%; w pobranej próbce z brył znaleziono 23,4% $CaSO_4$ i 0,7% CaS. Zmniejszenie zawartości tlenu w gazach nie dało na razie efektu, bryły zbijały się nadal, tak, że trzeba je było usunąć z pieca drągami (próbka wykazała 28% $CaSO_4$ i 0.48% CaS).

Pomimo obniżenia zawartości tlenu w gazach spalinowych do 2%, obserwowaliśmy jeszcze i potym, choć niewątpliwie w mniejszym stopniu, stapianie się materiału; ustało ono dopiero po zmniejszeniu się zawartości $CaSO_4$ w produkcie do 10%.

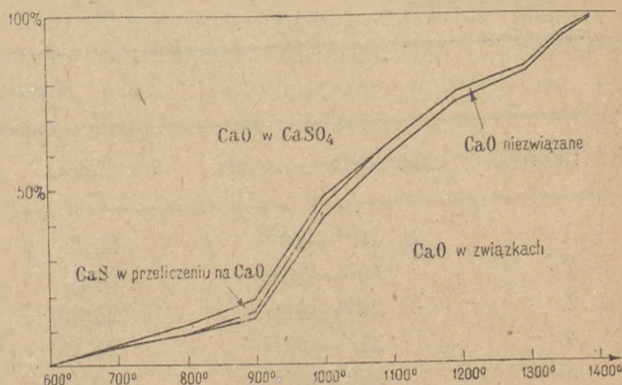
Dla wyjaśnienia tego stanu rzeczy można było powziąć następujące przypuszczenia:

1) Część węgla wypala się w atmosferze utleniającej jeszcze przed rozpoczęciem się redukcji $CaSO_4$ na CaS i dalszych reakcji, lub też procesy te odbywają się jednocześnie; w związku z tym mamy za mało węgla do redukcji. Wypalanie się węgla odbywa się zapewne na znacznej długości w piecu, tłumaczy to, dlaczego w doświadczeniu omawianym materiał zawierał jeszcze duże ilości $CaSO_4$, pomimo znacznego obniżenia % O_2 w gazach spalinowych.

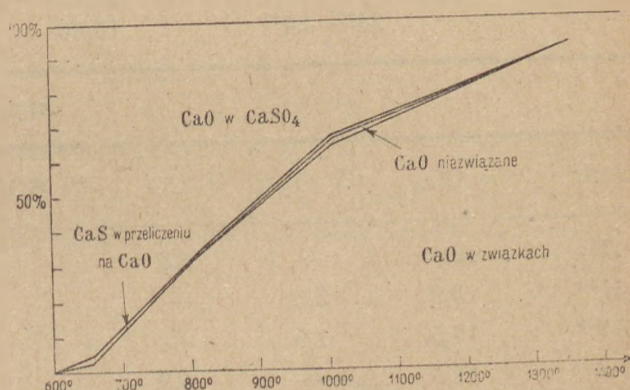
2) Jeżeli gazy spalinowe, zawierające tlen, stykają się z materiałem wypalanym może nastąpić również utlenianie się CaS na $CaSO_4$. Kruszewski w naszym laboratorium stwierdził szybkie utlenianie się CaS na $CaSO_4$ tlenem z gazów spalinowych już poniżej 1000°. Jednakowoż w jego doświadczeniach mieszanka zawierała prawie wyłącznie CaS (obok niewielkich ilości CaO i $CaSO_4$), nie było gliny, a więc możliwości reagowania CaS i $CaSO_4$ ze składnikami gliny; były to więc korzystne warunki dla tworzenia się większych ilości $CaSO_4$ drogą utleniania CaS. W warunkach regularnego biegu procesu wypalania $CaSO_4$ z gliną i węglem redukcyjnym ilości CaS w mieszaninie reagującej są przez cały czas doświadczenia stosunkowo niewielkie. Widać to na dwóch bardzo do siebie podobnych wykresach (rys. 3 i rys. 4), odczytujemy tam w różnych stadiach wypalania od początku do końca podział wprowadzonego w postaci siarczanu wapnia Ca pomiędzy CaO niezwiązany, CaS, $CaSO_4$ niezmieniony, oraz związki ze składnikami gliny.

Pierwszy wykres zestawiono na podstawie wyników doświadczenia laboratoryjnego, podanego w pracy powyżej cytowanej[2]), drugi opracowano na podstawie pomiarów półtechnicznych podanych w tablicy I.

W tych warunkach, dopóki istnieje węgiel w mieszance i tlen z gazów spalinowych może z nim reagować, reakcja utleniania CaS na $CaSO_4$ zużywa zapewne część CaS, powstałego z redukcji, stosunkowo nikłą w porównaniu z reakcją ($CaS + 3\,CaSO_4$)[4]) ze składnikami gliny, pomimo to, że ta ostatnia jest zapewne nieco powolniejsza od procesu utleniania CaS. Dopiero po zużyciu się węgla, a więc w strefie spiekania, utlenianie CaS na $CaSO_4$ ma większy wpływ na zużywanie resztek CaS.



Rys. 3.
(Wykres z pracy J. Zawadzkiego i Z. Sobieraja)



Rys. 4.
Rozkład Ca SO4 w próbkach pobranych z różnych miejsc pieca podczas dośw. IV o godz. 035

Natomiast utlenianie CaS tlenem z gazów spalinowych, jako źródło $CaSO_4$ w otrzymanym klinkrze może mieć duże znaczenie, jeżeli wskutek atmosfery redukującej powstaną w środku pieca nadmierne ilości CaS, zwykle nierównomiernie rozdzielone w mieszance reagującej. CaS nie znajduje wtedy dostatecznej ilości $CaSO_4$ do normalnej reakcji ze składnikami gliny, tymbardziej, że dla reakcji potrzebne jest bardzo dokładne wymieszanie CaS z $CaSO_4$; duża część CaS przechodzi wtedy w $CaSO_4$ z chwilą wejścia w strefę o atmosferze utleniającej; duża również część pozostaje w gotowym produkcie.

Poniżej podajemy w uzupełnieniu wykresu na rys. 4. kilka cyfr charakteryzujących przebieg procesu; pomiarów wykonano więcej, pomijamy te, które nie wnoszą nic nowego, jak np. bardzo często robione analizy gazów spalinowych lub odczytanie licznika gazu.

Tablica 1.

Skład materiału w różnych miejscach pieca o godz. 24 min. 35:

miejsce pobrania próbki	temperatura	% CaO jako: CaSO$_4$	CaS	CaO niezw.	CaO w zw.
z komory przedniej	1370°	7,1	0,2	0,3	92,4
I termopara	1010°	33,6	2,1	0,7	63,6
II termopara	830°	65,9	0,9	ślady	33,2
III termopara	665°	95,5	1,6	ślady	2,9

Analizy klinkru:

Nr. próbki	czas odbier. próbki	% CaSO$_4$	% CaS	% CaO niezw.	Uwagi
1	g. 19^{20}—20^{20}	27,6	0,12	0,3	nadtopione bryły
2	20^{20}—20^{40}	28,5	0,48	0,3	stopiona masa
3	20^{40}—21^{20}	23,32	0,10	0,06	nadtopione bryły
4	21^{30}—22^{05}	21,15	0,10	0,06	nadtopione bryły
5	22^{05}—22^{30}	17,63	0,19	0,08	nadtopione bryłki
6	22^{30}—24^{00}	14,51	0,46	0,12	
7	24^{00}—24^{30}	10,01	0,22	0,10	
8	24^{30}—24^{50}	15,60	0,29	0,13	

Analizy gazów:

Godz.	% CO$_2$	% O$_2$	% CO	% SO$_2$	Godz.	% CO$_2$	% O$_2$	% CO	% SO$_2$
15^{15}	13,6	—	0,3		19^{45}	15,1	4,4	—	
15^{40}	13,9	3,8	—		20^{25}	17,5	1,6	—	2,0
17^{03}	13,5	1,0	—		20^{45}	16,8	1,5	—	2,3
17^{25}	12,5	—	0,9		21^{00}	16,5	2,0	—	2,4
17^{45}	13,9	0,2	—		22^{05}	16,7	1,2	—	1,7
18^{08}	14,2	0,2	—		22^{15}	19,0	0,7	—	
19^{10}	16,1	1,0	—		23^{50}	17,4	0,1	—	2,4
19^{35}	15,1	3,4	—		0^{15}	16,3	1,1	—	3,3
					0^{30}				2,6

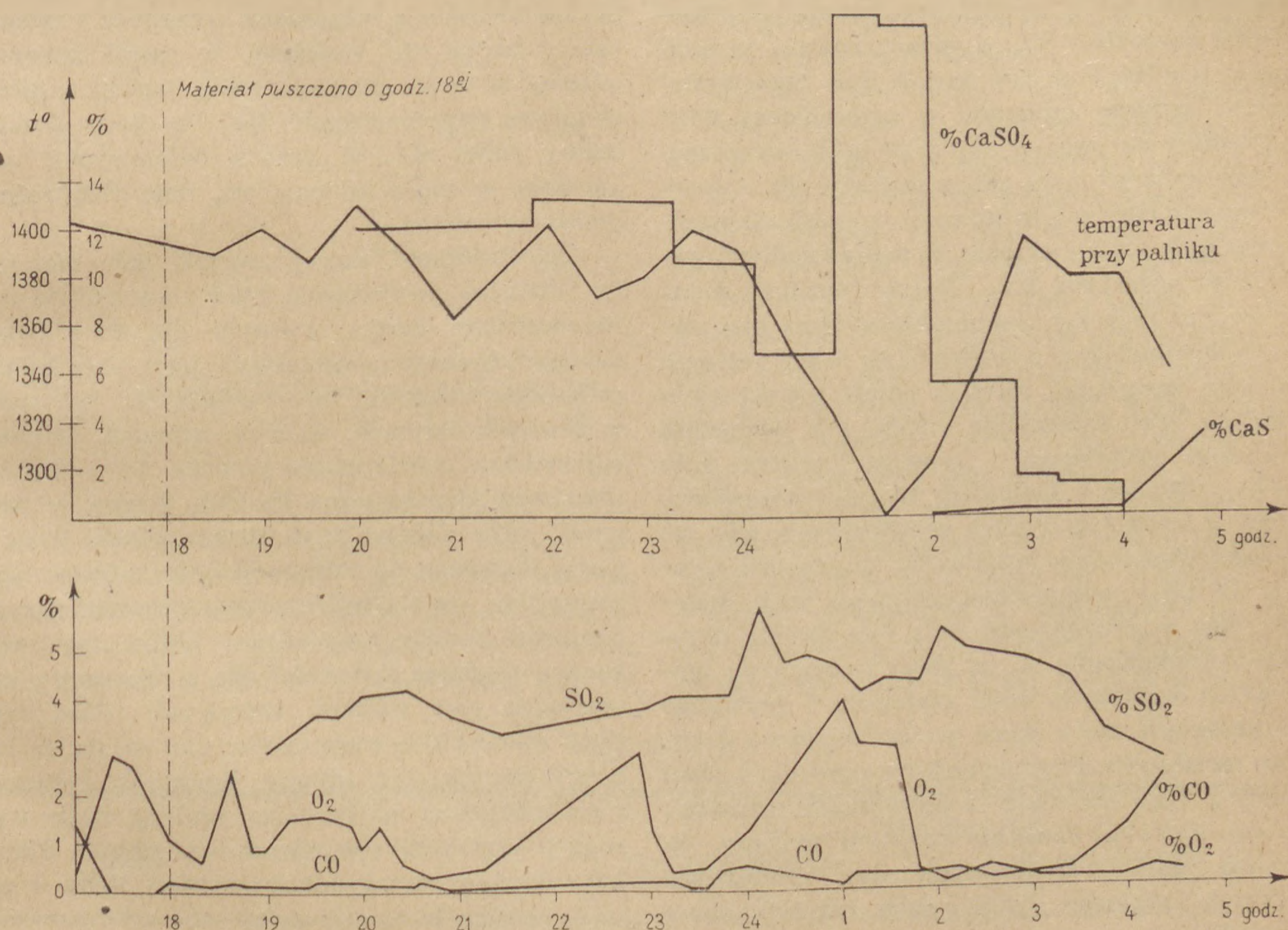
Pamiętać musimy, że wykonana w tej samej porze analiza klinkru i gazów spalinowych, oraz pomiary temperatur nie zupełnie odpowiadają sobie; tak np. klinkier pochodzi z okresu wypalania poprzedzającego pobranie próby gazu. Skład ostateczny materiału zależy od warunków, jakie panowały w różnych częściach pieca, gdy materiał przez nie przechodził, a nie warunków, jakie panują w chwili, gdy klinkier piec opuszcza. Różnice, jakie z tego powodu mogą powstać, nie są jednak wielkie, poza tym rzut oka na pomiary poprzednie i późniejsze pozwala zorientować się w kierunku ewentualnych odchyleń.

Uwzględniając te zastrzeżenia, możemy na podstawie przebiegu doświadczenia stwierdzić wyraźną zależność między zawartością CaSO$_4$ w klinkrze i zawartością O$_2$ w gazach. Spadkowi procentu O$_2$ w gazach towarzyszy spadek zawartości CaSO$_4$ i odwrotnie. Zawartość CaSO$_4$ w ostatecznym produkcie była stale wysoka, najniższa wynosiła 7%, w tej samej próbce, odpowiadającej końcowemu okresowi doświadczenia, gdy ruch pieca był mniej więcej unormowany, było 0,2% CaS i 0,2% CaO. Widać stąd, że w warunkach, jakie panowały podczas doświadczenia, nie można było otrzymać dobrego cementu; zawartość CaSO$_4$ była zbyt duża, własności produktu nie odpowiadały normom, aczkolwiek nie bardzo od nich odbiegały.

Środkiem zaradczym mogłoby być zwiększenie ilości węgla w mieszance. Zwiększenie to, jak przypuszczaliśmy, powinno znacznie ułatwić re-

gulowanie atmosfery w piecu, dopuszczalna ilość tlenu w gazach spalinowych mogłaby być większa. Doświadczenia następne całkowicie potwierdziły to przypuszczenie. W doświadczeniach tych ładowano na godzinę 44 kg mieszanki; ilość węga w mieszance zwiększono o 10%, wynosiła ona teraz 3,73% części koksu na 100 części mieszanki, $CaSO_4$ było 62,56%.

Niestety, przekonano się, że zmiany w urządzeniu do ładowania, wprowadzone celem zwiększenia ilości przerabianego w jednostce czasu surowca, a w związku z tym zawartości SO_2 w gazach, utrudniły regulowanie ciągu i skracanie ognia drogą przymykania zasuwy, ponieważ ciąg oretyczną (całkowity rozkład $CaSO_4$) ilość SO_2 w gazach. Rachunek ten dał 5,7% SO_3 w gazach; rzeczywista zawartość SO_2 w doświadczeniu pierwszym ze zwiększoną ilością węgla w mieszance wahała się w granicach od 2,8 do 5,7%, przeważnie wynosiła około 4,5%. Doświadczenie potwierdziło na ogół wnioski wypowiedziane poprzednio, uwzględnimy więc w dalszych wywodach tylko te momenty, które wnoszą coś nowego, lub potwierdzają nie sprawdzone dostatecznie w doświadczeniach poprzednich wypowiedzenia hipotetyczne. Najbardziej charakterystyczne dane z doświadczenia widzimy na wykresie (rys. 5).



Rys. 5

ledwie wystarczał do przeciągania gazu przez piec. Nie zawsze w tych warunkach udawało sie jednocześnie utrzymanie odpowiedniej temperatury, odpowiedniego jej rozkładu i odpowiedniej atmosfery; jedynym środkiem regulacji było bowiem manipulowanie kranem gazowym i powietrznym. Na podstawie składu ładunku pieca i ilości materiału przerobionego w przeciągu 24 godzin z jednej strony, ilości gazu palnego i powietrza przepuszczonego w tym samym czasie przez piec, jak również składu gazu palnego (miejskiego) z drugiej, można było obliczyć te-

W chwili, gdy dzięki udanym manipulacjom w piecu udało się osiągnąć spadek zawartości $CaSO_4$ w klinkrze do 1,5%, zmniejszono dopływ powietrza, co w konsekwencji powinno było doprowadzić do powstania w piecu atmosfery redukującej. Istotnie, znaleziono zaledwie minimalne ślady $CaSO_4$, za to 3.51% CaS; ilość niewiązanego CaO wzrosła do 0,4%; zawartość SO_2 w gazach spadła z 4,3 na 3,3%, natomiast ukazał się CO w ilości 1%. Jednocześnie zaobserwowano wydzielanie się siarki. Siarka ta powstała zapewne wskutek reakcji CaS z $2SO_2$, omówionej

szczegółowo w dawniejszych pracach [1]), prócz tego jednak również wskutek reakcji SO_2 z CO. która według doświadczeń Riesenfelda przebiega bardzo szybko w temp. 1200°. Z siarki i CO tworzy się szkodliwy COS.

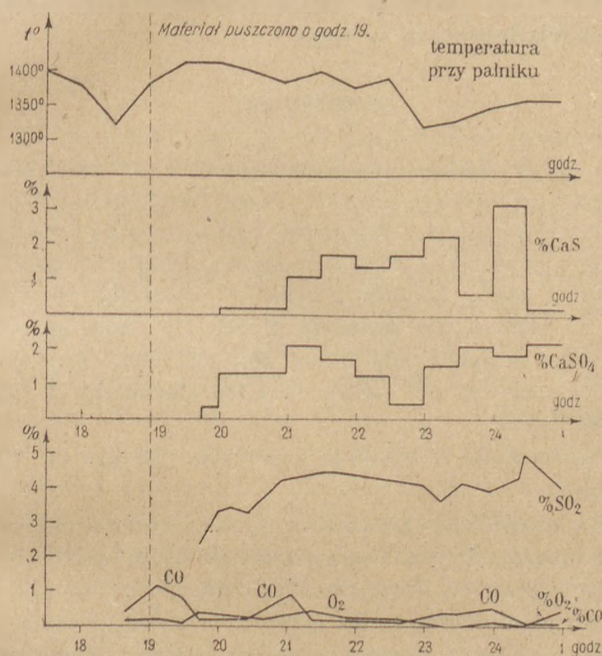
Doświadczenie, wspomniane powyżej, pozwoliło nieco dokładniej zdać sobie sprawę z przyczyny wahań w zawartości SO_2 w gazach. Jest rzeczą jasną, że jeżeli mamy w piecu atmosferę zbyt utleniającą i produkt wypalania zawiera zbyt duże ilości $CaSO_4$, ilość otrzymanego SO_2 musi być mniejsza od teoretycznej i zawartość SO_2 w gazach odlotowych odpowiednio mniejsza. W doświadczeniach naszych, a zwłaszcza w doświadczeniach w skali technicznej w cementowni „Roś", znajdowano jednak niejednokrotnie zawartość SO_2 w gazach wyższą od obliczonej teoretycznie. Nie można było tego wytłumaczyć jedynie zmianami w przerobionej ilości mieszaniny surowca w stosunku do ilości równocześnie wytworzonych gazów spalinowych. Obserwowane zmiany w tym stosunku w czasie doświadczenia były o wiele za małe, by usprawiedliwić wahania w zawartości SO_2. W rzeczywistości jedną z głównych przyczyn jest nierównomierny bieg pieca. Wspominaliśmy o klejeniu się i przylepianiu do ścian zawartości pieca, a nawet powstawaniu wielkich brył, szczególnie wtedy, gdy atmosfera jest zbyt utleniająca i produkt zawiera dużo $CaSO_4$. Walka z klejeniem się jest stosunkowo łatwa w zwykłych piecach cementowych, gdy surowcem wapiennym jest $CaCO_3$; można tam uważać, że ilość przepuszczanego przez piec materiału jest w przybliżeniu stała i że nie ma okresów nagromadzania się w piecu w pewnych momentach większych ilości materiału i szybkiego ich usuwania się z pieca po zastosowaniu środków zaradczych. Przy wypalaniu cementu z gipsu mamy z tym, jak widać z powyższych rozważań, więcej kłopotu. Pamiętać przytym musimy, że analiza gazów spalinowych daje wprawdzie wskutek szybkiego ruchu gazów należyty obraz atmosfery w piecu, ale że pobrane próbki klinkru, a nawet materiału z różnych części pieca wobec powolnego, wynoszącego około 45 minut, okresu przejścia ładunku przez cały piec powstawały często w warunkach innych, niż wykazane przez dokonaną w określonym momencie analizę gazów. Poza tym analiza gazowa daje skład ostateczny gazów, wychodzących z pieca, atmosfera w piecu może być natomiast różna w różnych częściach, tak np. tlen może się zużywać do utleniania CaS, CO do redukcji $CaSO_4$ itp.

W tych warunkach może się zdarzyć, że, gdy w okolicach palnika wytworzy się zapora, przeszkadzająca normalnemu usuwaniu klinkru z pieca, poza tą zaporą nagromadza się nadmiar materiału. Gdy zapora zostanie usunięta (w niekorzystnych wypadkach mechanicznie, w lepszych drogą regulacji płomienia i ciągu) i wspomniany nadmiar dostaje się w strefę odpowiednich temperatur, następuje wydzielenie się SO_2 w ilości większej, niż to odpowiada obliczeniom teoretycznym. Wydzielanie się dużych ilości SO_2 w pewnym okresie może nastąpić choć w mniejszym, oczywiście, stopniu, wskutek nieregularnego biegu pieca nawet wtedy, gdy zapory i nagromadzenia się materiału nie obserwujemy. Skład gazu, wykazany przez analizę, odpowiada pewnej określonej chwili (gaz przechodzi przez piec bardzo szybko), jeżeli proces wydzielania się SO_2 w związku z wahaniami atmosfery i temperatury zaczął się wcześniej w części ładunku, później w części drugiej, może nastąpić jakby chwilowe nagromadzenie SO_2 w piecu (wtedy mamy mniej SO_2 w gazach odlotowych), gdy warunki w piecu zmienią się, ilość SO_2 rośnie ponad przeciętną.

Doświadczenie, którego wyniki dały materiał do rozważań powyższych, było niewątpliwie doświadczeniem bardzo ważnym dla rozwikłania skomplikowanego procesu, nie było ono jednak całkowicie udane w tym rozumieniu, że tylko w pewnych okresach udało się otrzymać klinkier odpowiedni, zawierający poniżej 1,5% $CaSO_4$ (maximum dopuszczalne 3% SO_3, a więc co najwyżej 5,1% $CaSO_4$). Stwierdzono jednak, że ilość węgla dodanego do mieszanki była zupełnie wystarczająca, poza tym przyczyny najważniejszych trudności zostały wyjaśnione. Wobec tego wykonano następne doświadczenie z mieszanką, zawierającą gips zamiast anhydrytu. Poza tym skład mieszanki i zawartość w niej węgla do redukcji pozostał bez zmiany. Trudności, związane z niedostateczną możliwością regulacji ciągu, wystąpiły oczywiście i w tym doświadczeniu. Staraliśmy się tym razem unikać nadmiaru tlenu w gazach, pociągnęło to jednak za sobą występowanie w różnych okresach dość pokaźnych ilości CO, a w związku z tym CaS w produkcie. Nie mieliśmy za to żadnych trudności spowodowanych obecnością $CaSO_4$ w klinkrze, ponieważ maksymalna ilość $CaSO_4$ w czasie doświadczenia wyniosła zaledwie 2,15%. Z wykresu na rys. 6 odczytać można przebieg procesu.

W chwili puszczenia materiału do pieca gazy spalinowe zawierały 0,1% O_2 i 1,1% CO, temp. wynosiła 1380°. Atmosfera redukująca utrzymywała się przez 40 minut, ustępując potym miejsca słabo utleniającej, materiał ukazał się przy palniku po 45 min. pomimo to w pierwszej pobranej próbce klinkru nie było CaS. Próbka odpo-

wiadała materiałowi z pierwszych 20 minut po ukazaniu się go u wylotu i zawierała tylko 0,4% $CaSO_4$. Tłumaczy się to tym, że w pierwszym okresie panowania atmosfery redukującej materiału koło palnika jeszcze nie było, natomiast materiał w środku pieca miał dobre warunki reakcji. Należy wziąć pod uwagę, że pewna zawartość



Rys. 6.

CO w gazach spalinowych nie oznacza bynajmniej, żeby atmosfera koło palnika była redukująca. Była ona, jak sądzić należy, obojętna, lub nawet słabo utleniająca. CO w gazach spalinowych pochodzi w tym przypadku z redukcji $CaSO_4$ przez węgiel, której produktem jest zarówno CO_2, jak i CO. Ten tlenek węgla nie mógł się spalić na CO_2 wobec braku tlenu w gazach, nie mógł również wejść w reakcję z $CaSO_4$ podczas przechodzenia przez dalsze warstwy $CaSO_4$ wobec ruchu gazów w kierunku coraz to niższych temperatur, gdzie szybkość redukcji jest minimalna. Wobec pewnego nadmiaru węgla w mieszance w stosunku do ilości niezbędnej do redukcji 1/4 części $CaSO_4$ na CaS i CO_2, potrzebna ilość CaS utworzyła się. Atmosfera słabo utleniająca koło palnika wystarczyła, by usunąć ślady CaS, które nie weszły w reakcję. Z rozważań tych wynika, że optymalne warunki dla procesu mamy wtedy, gdy atmosfera koło palnika jest słabo utleniająca, pewna mała zawartość CO w końcu pieca, tj. w miejscu ładowania, nie jest szkodliwa. W zasadzie jednak musimy raczej starać się i tam o atmosferę conajmniej obojętną, ponieważ trudne do uniknięcia wahania i obserwowane w związku z tym, jak widać z wykresu, przesunięcie w kierunku nieco większych ilości CO w gazach spalinowych prowadzi do powstania CaS w gotowym produkcie.

Klinkier zawierający CaS w ilości 0,25% i więcej, podobnie jak klinkier zawierający większe ilości $CaSO_4$ nie odpowiada na ogół normom wytrzymałościowym dla cementu portlandzkiego. Zanieczyszczenia wpływają również ujemnie na stałość obojętości. Natomiast próbka otrzymana w okresie, gdy zawartość CaS i $CaSO_4$ nie przekraczała, jak widać z podanego zestawienia norm, dała wyniki prób wytrzymałości przewyższające polskie normy dla cementu portlandzkiego; próbka ta wykazała również dobrą stałość objętości i odpowiedni czas wiązania.

Doświadczenie nie ujawniło różnic w zachowaniu się w piecu mieszanki gipsowej w porównaniu z anhydrytową. Materiały z dalszych doświadczeń półtechnicznych wykonanych po dłuższej przerwie zostały zniszczone. Ocalała jedynie kartka z analizami próbek z jednego doświadczenia. Miało ono być uzupełnieniem doświadczenia opisanego powyżej. W pierwszym okresie doświadczenia w próbkach były ilości $CaSO_4$ przekraczające normy, w okresie następnym stosunki się unormowały, zmielone razem próbki z tego okresu dały następujące wyniki:

Tablica II.

Próbka	Zawartość w % CaS	Zawartość w % $CaSO_4$	Wytrzymałość na ściskanie po 3 d.	Wytrzymałość na ściskanie po 7 d.	Wytrzymałość na ściskanie po 28 d.	Wytrzymałość na rozciąganie po 3 d.	Wytrzymałość na rozciąganie po 7 d.	Wytrzymałość na rozciąganie po 28 d.
Nr 1 + 3% gipsu	0,15	1,26	263	378	515	18,4	24,3	32,5
Nr 2 + 2% gipsu	1,04	2,08	243	308	478	22,2	25,9	35,7
Nr 3 + 2% gipsu	1,70	1,60	—	322	475	—	—	—
Nr 4 + 3% gipsu	1.67	0,39	140	192	395	16.9	16,5	—
Normy polskie dla normalnego cementu portlandzkiego PN. B 201 (1939)				200	300		18	22

Tablica III.

	Wytrzymałość na ściskanie	na rozciąganie
po 3 dniach	414,5	35
po 7 dniach	472,9	46,6

Stałość objętości dobra.

Już zatem po 7 dniach otrzymano wartości przekraczające normy.

Z doświadczeń fabrycznych wykonanych w cementowni „Roś", zaginęły wszystkie protokóły. Pozostały szczegółowe analizy próbek klinkru. Wartość tych analiz jest o tyle mniejsza, że nie możemy wskazać, jak pracował piec w chwili brania poszczególnych prób, jaki był skład gazów itp. Z tego względu podajemy jedynie kilka pomiarów wytrzymałościowych tych próbek, których skład i wygląd pozwalał liczyć, że stanowią one dobry cement (Tablica IV). Numery są kolejne i nie wiążą się z okresami pracy pieca.

Tablica IV.

Nr. próbki	Wytrzymałość na ściskanie po 3 d.	7 d.	28 d.	na rozciąganie po 3 d.	7 d.	28 d.
1	203,0	250	318,6	29,7	42,9	45,9
2	150,3	194,4	278,8	21,7	26,0	45,2
3	247,6	340,8	467,2	15,9	22,1	30,5
4	297,2	358,6	589,6	16,1	27,2	38,1
5	213,6	304,0	507,4	23,2	35,8	46,9
6	320,0	432,4	522;4	29,4	35,5	41,8

Doświadczenia w Rosi, w których znajdowano w różnych czasach zmienne ilości SO_2 (2,5—10%), oraz otrzymywano na przemian klinkier dobry i zawierający za dużo $CaSO_4$, wykazały jasno, że otrzymywanie cementu i SO_2 do wyrobu H_2SO_4 z $CaSO_4$ w piecu obrotowym da się łatwo wykonać, gdy piec będzie dostosowany do wymagań procesu i gdy atmosfera w piecu będzie stale utrzymywana na właściwym poziomie bez większych wahań. Normalne klejenie się materiału w strefie spiekania nie będzie wówczas wywoływało istotnych zakłóceń, drobne zakłócenia zaś będzie można szybko usunąć. W Rosi trzeba było raz jeden podczas doświadczenia, trwającego przeszło 2 doby, wybijać zbite bryły drągami. Jeden z nas podał w innym referacie kilka uwag o doświadczeniach w Rosi [1]).

ODNOSNIKI:

1) J. Zawadzki i współpracownicy: Kossak, Narbutt, Konarzewski, Lichtenstein, Szymankiewicz, Wachsztejński, Żeromski, Syryczyński, Morgenstern, Sibera i Bretsznajder, Roczniki Chemii **5**, 488 (1925), **6**, 120, 236 (1926), **8**, 358 (1928), **10**, 3, 501, 715 (1930), **12**, 457 (1932); Z. anorg. allg. Chem. **205**, 180 (1932); Przemysł Chemiczny **6**, 235 (1921); Przegląd Chemiczny **2**, 501, 532 (1938).

2) Zawadzki i Sobieraj, Przem. Chem. **18**, 668 (1934).

3) Wasilewski, Zalewski, Kaczorowski, Bądzyński, Przem. Chem. **18**, 638 (1934); Kaczorowski, Przegląd Chem. **2**, 534 (1938).

4) Przegląd Chem. **5**, 239 (1947).

5) Zawadzki i Łukasiewicz, Roczn. Chemii **11**, 154 (1931); Konarzewski i Łukasiewicz, Przem. Chem. **16**, 62 (1932), Zement **21**, 533 (1932).

RÉSUMÉ

Les auteurs résument les résultats des essais de production du dioxyde de soufre en partant du gypse et de l'anhydrite exécutés à l'échele sémi-technique et dans des fours industriels. Ils décrivent l'installation sémi-technique dont ils se sont servis ainsi que les moyens de régler dans ce four la marche des proces étudiés. Ils citent les résultats des mesures et des analyses pour le contrôle du travail. Les cuissons expérimentales dans les fours industriels à l'usine „Roś" décrites à leur tour ont fourni du ciment dont la teneur en sulfate de calcium était inférieure à 1,5%. Les essais de résistence au quels ce ciment a été soumis ont prouvé, que ses propriétés sont meilleures que celles préscrites par les normes polonaises pour le ciment-portland.

REDAKCJA „PRZEGLĄDU CHEMICZNEGO" SKŁADA NAJSERDECZNIEJSZE ŻYCZENIA

SZCZĘŚLIWEGO NOWEGO ROKU 1948

P. T. Członkom „Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Polsce" i „Polskiego Towarzystwa Chemicznego" tudzież pracownikom „Instytutu Przemysłu Chemicznego"

oraz wszytkim swoim Prenumeratorom, Autorom, Współpracownikom i Sympatykom.

Inż. STANISŁAW WEIN
Główne Biuro Inwest. i Odbudowy, Gliwice.

Sposób obliczenia minimum kosztów zakładowych urządzenia do pośredniego chłodzenia

Méthode de calcul du minimum des frais d'installation des appareils pour réfrigération intermédiaire.

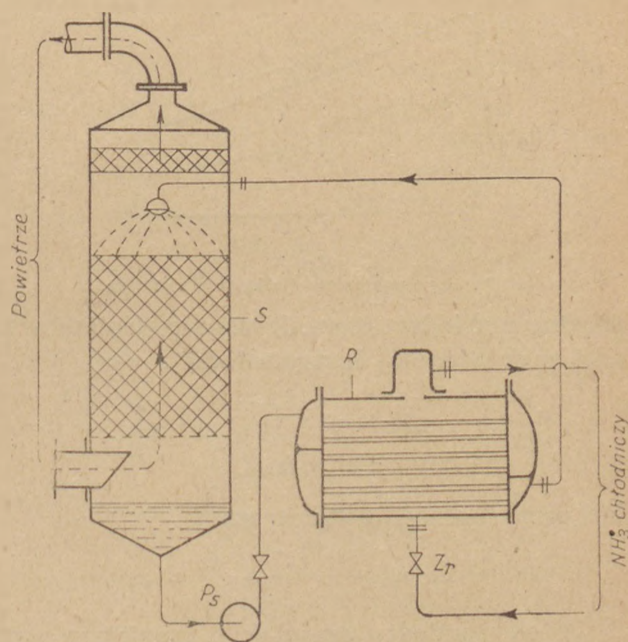
WSTĘP.

Rachunkowe oznaczenie parametrów mających wpływ na wymiary aparatury, a przez to na jej koszt zakładowy powinno stanowić podstawową część każdego projektu. Niestety, literatura techniczna przykładów takich nie podaje i dlatego dobór założeń miarodajnych jest zazwyczaj dość dowolny, a jeśli chodzi o koszt zakładowy bywa podyktowany przeważnie doświadczeniem i wyczuciem projektującego. W fachowej literaturze niemieckiej znajdujemy właściwie tylko dwa takie przykłady: jeden dla obliczenia ekonomicznych wymiarów rurociągów, drugi dla znalezienia ekonomicznej grubości izolacji. Oba przypadki są niewątpliwie bardzo interesujące, ale nawet najekonomiczniejsze zaprojektowanie czy to rurociągów, czy też izolacji w jakimś zespole aparaturowym nie może mieć większego wpływu na koszt zakładowy całości, jeśli poszczególne aparaty należące do zespołu (a stanowiące właściwie gros kosztów zakładowych) będą posiadać wymiary podyktowane założeniami natury tylko technicznej.

W pracy niniejszej podajemy w formie przykładu metodę oznaczenia ekonomicznych wymiarów zespołu aparatów współpracujących ze sobą, wzgl. sposób znalezienia minimum kosztów zakładowych danej instalacji. Jako przykład posłuży nam urządzenie do pośredniego chłodzenia powietrza.

Urządzenie takie przedstawione schematycznie na rys. 1 składa się w zasadzie z dwóch aparatów, a mianowicie ze skrubera S i z parownika (refrigeratora) R. Oba aparaty połączone są ze sobą rurociągami. Nadto do całości należy wentylator (na rysunku nie umieszczony) pompa solankowa (P_s), i zawór regulacyjny (Z_r). Zespół taki współpracuje oczywista z układem chłodniczym, stanowiącym dla siebie odrębną konstrukcyjną i aparaturową całość.

Sposób działania urządzenia jest następujący. Solanka ogrzana w skruberze jest zasysana przez pompę P_s, która przetłacza ją przez rurki parownika. Na zewnątrz rurek wrze czynnik chłodniczy (np. amoniak) pobierając z solanki ciepło. W skutek tego temperatura solanki obniża się, a oziębiona solanka dopływa do sita w górnej części skrubera, po czym spływa po wypełnieniu stykając się po drodze z wdmuchiwanym powietrzem. Solanka pobierając ciepło z powietrza obniża jego temperaturę, a sama ogrzana wraca przez pompę do parownika.



Rys. 1.
Schemat ideowy instalacji do pośredniego oziębiania powietrza.

W konwencjonalnym sposobie liczenia, aparaty składające się na całość rozpatruje się oddzielnie wykonując osobne obliczenia dla skrubera a osobne dla parownika. Przy takim podejściu do zagadnienia robimy zazwyczaj mniej lub więcej dowolne założenia odnoszące się do różnic temperatur. Ponieważ jednak na całość składają się dwa aparaty natrafiamy na pewne trudności. Jeżeli zrobimy parownik możliwie tanio (obierając dla parownika różnice temperatur możliwie wielkie) otrzymujemy skruber bardzo duży i drogi; przeciwnie przy tanim skruberze parownik wypada ciężko i drogo.

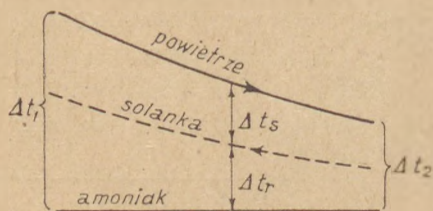
Jasnym jest, że taki lub podobny zespół aparatów współpracujących ze sobą musi dla pewnych warunków posiadać optimum wymiarów,

przy którym całość wypadnie nie tylko technicznie poprawnie lecz również inwestycyjnie najtaniej.

Przy racjonalnym ujęciu sprawy obliczeniowo powinno się traktować oba aparaty jako jedną całość, gdyż ostatecznie wymiana ciepła ma miejsce pomiędzy ochładzanym powietrzem a parującym czynnikiem chłodniczym. Solanka, której temperatura ma znaczenie decydujące dla wymiarów poszczególnych aparatów, odgrywa w rzeczywistości tylko rolę pośrednika dla którego warunki pracy mogą być ściśle określone, i to właśnie tak, by koszt wykonania całości był najmniejszy.

UŁOŻENIE RÓWNAŃ.

Dla obliczenia różnic temperatur może posłużyć szkic (rys. 2). Średnia wartość różnicy temperatur pomiędzy amoniakiem a powietrzem wynosi przy średniej logarytmicznej:



Rys. 2.
Przebieg temperatur przy chłodzeniu powietrza.

$$\Delta t_m = \frac{\Delta t_1 - \Delta t_2}{\ln \frac{\Delta t_1}{\Delta t_2}}$$

lub przy średniej arytmetycznej

$$\Delta t_m = \frac{\Delta t_1 + \Delta t_2}{2}$$

Jeżeli pomiędzy amoniak a powietrze wprowadzimy jako czynnik pośredni solankę, otrzymamy jako średnią różnicę temperatur pomiędzy solanką a amoniakiem wartość Δt_r, a pomiędzy powietrzem a solanką Δt_s. Suma tych średnich równa się całkowitej średniej, mamy więc

$$\Delta t_m = \Delta t_s + \Delta t_r \quad (1)$$

Rzecz jasna, że wartości Δt_s i Δt_r nie są nam znane i dlatego nie możemy na razie zrobić z nich użytku.

Powierzchnia wymiennika dla danej ilości ciepła Q kcal/h określona jest równaniem:

$$Q = k \cdot F \cdot \Delta t_m$$

Jeżeli pominiemy straty cieplne skrubera i parownika (w przypadku ogólnym różne), oraz cieplny równoważnik pracy pompy solankowej, to zauważymy, że wymieniana ilość ciepła w parowniku jest taka sama jak ilość ciepła odbieranego w skruberze. Określając parametry dla skrubera indeksem „s" a dla parownika indeksem „r", możemy wypisać równania:

$$Q_s = k_s \cdot F_s \cdot \Delta t_s \quad (2\,a)$$

$$Q_r = k_r \cdot F_r \cdot \Delta t_r \quad (2\,b)$$

Zakładając

$$Q = Q_s = Q_r$$

otrzymujemy

$$k_s \cdot F_s \cdot \Delta t_s = k_r \cdot F_r \cdot \Delta t_r \quad (2)$$

W równaniu (2) litera k oznacza spółczynnik wymiany ciepła w kcal/m^2h^0 C, zaś F powierzchnię wymiany ciepła w m^2. Wartość k możemy oznaczyć korzystając ze wzorów podanych w podręcznikach omawiających ruch ciepła. Nie mniej w równaniu tym występują dwie nowe niewiadome a to F_s i F_r. Na razie mamy więc dwa równania i cztery niewiadome. Ilość równań możemy łatwo powiększyć wprowadzając do rachunku jedno z równań 2 a lub 2 b, więc n. p.

$$Q = k_r \cdot F_r \cdot \Delta t_r \quad (3)$$

Ponieważ zadanie nasze polega na określeniu najniższego kosztu zakładowego „Z" całej instalacji, więc musimy ułożyć jeszcze jedno równanie wiążące koszt z innymi wartościami zmiennymi. Wiadomym jest, że koszt zakładowy wymiennika cieplnego pozostaje w pewnym stosunku do powierzchni reprezentowanej przez ten wymiennik, innymi słowy, jeżeli znamy koszt 1 m^2 powierzchni = W, to wartość całego wymiennika wyrazi się iloczynem W · F. Jeżeli chodzi o koszt jednostkowy powierzchni wymiany ciepła w skruberze = W_s, to jest on kilkakrotnie mniejszy od kosztu jednego m^2 parownika W_r.

O wartości W_s i W_r jest nietrudno, wystarczy bowiem wziąć rachunki za wykonane skrubery i parowniki i koszt całkowity aparatu podzielić przez jego powierzchnię wymiany ciepła, aby znaleźć żądany spółczynnik wartości W_r czy też W_s. Możemy zatem przyjąć, że wartości W_r i W_s są znane, a koszt całego urządzenia (tzn. zespołu skruber-parownik) wyrazi się równaniem:

$$Z = F_r W_r + F_s W_s \quad (4)$$

W ten sposób ustawiliśmy brakujące czwarte równanie, które wiąże koszt zakładowy z innymi miarodajnymi zmiennymi.

ROZWIĄZANIE RÓWNAŃ.

Postarajmy się teraz przedstawić koszt zakładowy instalacji Z jako funkcję tylko jednej zmiennej. W tym celu z równania (1) oznaczam

$$\Delta t_s = \Delta t_m - \Delta t_r$$

wartość tę wstawiam w równanie (2) i otrzymuję:

$$k_s \cdot F_s \cdot (\Delta t_m - \Delta t_r) = k_r \cdot F_r \cdot \Delta t_r$$

stąd oznaczam

$$F_r = \frac{k_s (\Delta t_m - \Delta t_r)}{k_r \Delta t_r} \cdot F_s \quad (5)$$

Z równania (3) mogę również określić F_r a mianowicie:

$$F_r = \frac{Q}{k_r \cdot \Delta t_r} \quad (6)$$

Z porównania równań (5) i (6) wynika

$$k_s \cdot (\Delta t_m - \Delta t_r) \cdot F_s = Q$$

czyli

$$F_s = \frac{Q}{k_s \cdot (\Delta t_m - \Delta t_r)} \quad (7)$$

Wartość F_r z wzoru (6), oraz F_s z wzoru (7) wstawiam we wzór (4) i otrzymuję:

$$Z = \frac{Q}{k_r \cdot \Delta t_r} \cdot W_r + \frac{Q}{k_s \cdot (\Delta t_m - \Delta t_r)} \cdot W_s \quad (8)$$

W równaniu tym jako zmienna niezależna występuje jedynie wartość Δt_r, gdyż wszystkie inne wartości są znane. Samo równanie ma postać:

$$Z = \frac{a}{x} + \frac{b}{c - x} \quad (8\,a)$$

gdzie $a = \frac{Q \cdot W_r}{k_r}$, $b = \frac{Q \cdot W_s}{k_s}$

$c = \Delta t_m$, $x = \Delta t_r$

ZNALEZIENIE MINIMUM KOSZTU ZAKŁADOWEGO.

W celu znalezienia minimum kosztu zakładowego musimy równanie (8), względnie (8 a) zróżniczkować i przyrównać do zera:

$$\frac{dZ}{dx} = -\frac{a}{x^2} + \frac{b}{(a - x)^2} = 0$$

Po wstawieniu wartości znajdujemy

$$\frac{dZ}{d\,\Delta t_r} = \frac{\frac{Q \cdot W_s}{k_s}}{\left(\frac{Q \cdot W_r}{k_r} - \Delta t_r\right)^2} - \frac{\frac{Q \cdot W_r}{k_r}}{\Delta t_r^2} = 0 \quad (9)$$

Po uproszczeniu równanie to przybiera postać:

$$\Delta t_r^2 \cdot \left(\frac{Q\,W_r}{k_r} - \frac{W_s}{k_s}\right) - \frac{2\,Q^2\,W_r^2}{k_r^2} \cdot \Delta t_r + \frac{Q^3\,W_r^3}{k_r^3} = 0 \quad (10)$$

Równanie to ma postać

$$A\,x^2 - B\,x + C = 0 \quad (10\,a)$$

gdzie

$$A = \left(\frac{Q\,W_r}{k_r} - \frac{W_s}{k_s}\right)$$

$$B = \frac{-2 \cdot Q^2 \cdot W_r^2}{k_r^2}$$

$$C = \frac{Q^3 \cdot W^3}{k_r^3}$$

Pierwiastki tego równania mają wartość

$$x = \frac{B \pm \sqrt{B^2 - 4\,AC}}{2\,A}$$

lub po wstawieniu wartości

$$\Delta t_r = \frac{\frac{2\,Q^2\,W_r^2}{k_r^2} \pm \sqrt{\frac{4\,Q^4\,W_r^4}{k_r^4} - 4\left(\frac{QW_r}{k_r} - \frac{W_s}{k_s}\right) \cdot \left(\frac{Q^3\,W_r^3}{k_r^3}\right)}}{2 \cdot \left(\frac{QW_r}{k_r} - \frac{W_s}{k_s}\right)} \quad (11)$$

Dla jednej z dwóch w ten sposób otrzymanych wartości Δt_r, koszt zakładowy aparatury jest najmniejszy.

PRZYKŁAD PRAKTYCZNY.

Ostateczny wynik wyrażający się wzorem (11) nie wygląda zachęcająco, jednakże przy użyciu wartości liczbowych sprawa całego rachunku wygląda bardzo prosto. Przyjmujemy, że mamy zaprojektować układ chłodniczy według rys. 1 dla ilości wymienianego ciepła Q = 1,000.000 kcal/h.

Niech spółczynniki wymiany ciepła wynoszą

dla skrubera k_s = 20 kcal/m² h °C

dla parownika k_r = 200 kcal/m² h °C

a ceny jednostkowe

dla skrubera W_s = 2 zł/m² *).

dla parownika W_r = 40 zł/m² *).

Średnia różnica temperatur pomiędzy parującym amoniakiem a oziębianym powietrzem niech wynosi

$$\Delta t_m = 20^\circ C$$

Z tymi wartościami znajdujemy z równania (8) koszt zakładowy:

$$Z = \frac{1{,}000.000}{200 \cdot \Delta t_r} \cdot 40 + \frac{1{,}000.000}{20 \cdot (20 - \Delta t_r)} \cdot 2$$

lub po uproszczeniu

$$Z = \frac{200\,000}{\Delta t_r} + \frac{100\,000}{20 - \Delta t_r}$$

Pierwsza pochodna tego wyrażenia wynosi

$$\frac{dZ}{d\,\Delta t_r} = -\frac{200\,000}{\Delta t_r^2} + \frac{100\,000}{(20 - \Delta t_r)^2} = 0$$

$$-200\,000\,(400 - 40 \cdot \Delta t_r + \Delta t_r^2) + 100\,000 \cdot \Delta t_r^2 = 0$$

Po uproszczeniu:

$$-800 + 80\,\Delta t_r - 2\,\Delta t_r^2 + \Delta t_r^2 = 0$$

Po pomnożeniu przez —1 i uporządkowaniu:

$$\Delta t_r^2 - 80\,\Delta t_r + 800 = 0$$

Czyli $\Delta t'_r = 68{,}3$ zaś $\Delta t''_r = 11{,}7$.

Wynik $\Delta t'_r$ jest dla danych warunków nierealny, natomiast minimum kosztów zakładowych leży dla $\Delta t''_r = 11{,}7^\circ$.

WYLICZENIE POZOSTAŁYCH WARTOŚCI.

Skruber: $\Delta t_s = 20 - 11{,}7 = 8{,}3^\circ$

$$F_s = \frac{Q}{k_s\,\Delta t_s} = \frac{1\,000\,000}{20 \times 8{,}3} = 6024\ m^2$$

$$W_s = 6024 \times 2 = 12048\ \text{zł/zł}.$$

Parownik:

$$F_r = \frac{Q}{k_r\,\Delta t_r} = \frac{1\,000\,000}{200 \times 11{,}7} = 427{,}3\ m^2$$

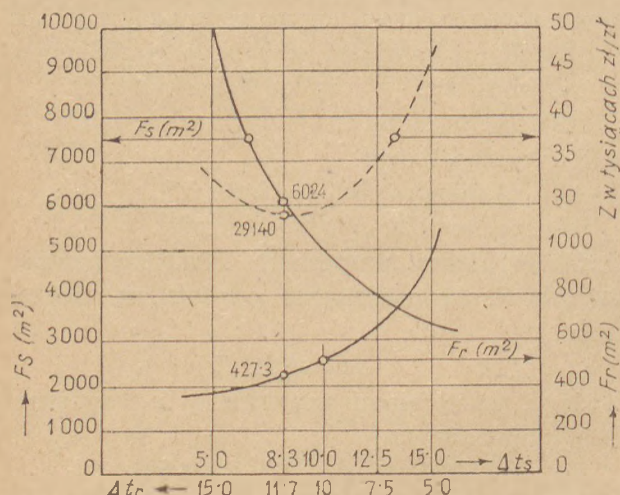
$$W_r = 427{,}3 \times 40 = 17092\ \text{zł/zł}$$

*) ceny przybliżone, szacunkowe w zł/zł.

Koszt całej instalacji:

$$Z = W_s + W_r = 29140 \text{ zł/zł.}$$

Dla innych wartości Δt_s i Δt_r otrzymujemy inne wartości F_s i F_r, oraz inny, ale zawsze większy koszt instalacji. Wszystkie ewent. w rachubę wchodzące wartości F_s, F_r oraz z przedstawione jako funkcje Δt_s (wzgl. Δt_r) dają wykres (rys. 3) obrazujący zalety podanego sposobu obliczania.



Rys. 3.
Zależność powierzchni poszczególnych aparatów i kosztu zakładowego instalacji od średniej różnicy temperatur.

Omówiona metoda może mieć znaczenie ogólne i da się zastosować w przypadkach podobnych do przytoczonego a niekoniecznie należących do dziedziny chłodnictwa, a więc np. przy ogrzewaniu pośrednim, albo przy dobieraniu wymiarów aparatów chemicznych współpracujących ze sobą. Ten ostatni przypadek może zdarzyć się przy tzw. wymianie masy, przy czym w miejsce różnic temperatur wprowadza się różnicę ciśnień cząstkowych, a zamiast spółczynnika wymiany ciepła, spółczynnik wymiany masy. Konkretnie omówiony przypadek wskazuje na to, że nie powinno się obierać zależnych od siebie parametrów „na czucie", gdyż może to prowadzić do rozwiązań zbyt drogich, a przez to niepoprawnych.

W danym wypadku „czucie" nakazuje obrać średnią różnicę temperatur dla parownika możliwie wysoko, aby zmniejszyć koszt aparatu stosunkowo drogiego. Przeprowadzony rachunek wykazuje niewłaściwość takiego założenia i daje podstawę do rozwiązania poprawnego, zarówno pod względem technicznym, jak też ekonomicznym.

SUMMARY

The author discusses the choice of the size of different apparatus which are combined into one operational unit. He gives an example of an air cooling installation which consists of a scubber and a shell and tube brine cooler (Fig. 1) and arrives mathematically at the optimum temperature conditions, under which the total cost of such an installation is the lowest one.

INŻ. MIECZYSŁAW JAWOREK.
Dwory (Oświęcim)

Stale nierdzewne kwaso- i ognioodporne

Les aciers anticorrosifs réfractaires à l'action des acides et de la haute température.

Wstęp.

Wymienione w tytule stale stopowe są stosowane przeważnie w przemyśle chemicznym do specjalnych celów. W innych gałęziach przemysłu są rzadziej używane. Zastosowanie ich, szczególnie u nas, jest stosunkowo małe i z tego względu ich gruntowna znajomość jest ograniczona do grona ludzi mających z nimi bezpośredni kontakt a więc do tych, którzy je wyrabiają lub przerabiają. U innych spotyka się duże rozbieżności sądów, które prowadzą nie zawsze do celowego ich użycia, częściej do niewłaściwej przeróbki technologicznej, a ta w następstwie wywiera szkodliwy wpływ na pracę wykonanych elementów, co podrywa opinię tych tworzyw. Niżej podane wywody mają na celu wyjaśnienie istoty tych szczególnych własności, jakie posiadają omawiane stale oraz ich własności mechanicznych, fizycznych i technologicznych, które mogą mieć znaczenie w praktycznym zastosowaniu.

Odporność metali na działanie czynników chemicznych zależy od właściwości tych czynników, warunków fizycznych działania i od własności, którą można by nazwać „odpornością właściwą" danego metalu w rozpatrywanym ośrodku. Szukając drogi do uodpornienia stali na wpływy chemiczne zauważono w pierwszym dziesięcioleciu bieżącego wieku, że po dodaniu do stali węglistej pewnych składników stopowych tworzywo to staje się odporne na działanie wielu czynników normalnie wywołujących korozję. Składnikiem, który w najsilniejszym stopniu zmienia

własności stali pod tym względem okazał się chrom, lecz od pewnej ściśle określonej ilości i przy pewnym stałym stosunku do zawartego w stali węgla. Stale te okazały się odporne na wpływy atmosferyczne, na działanie wody rzecznej, źródlanej, szeregu kwasów organicznych i niektórych nieorganicznych w normalnej temperaturze, na działanie zasad itp. Ponieważ w tych warunkach normalne stale węgliste rdzewiały nazwano ten gatunek stali „nierdzewnymi".

Stale te jednak nie spełniły w całości pokładanych w nich nadziei, gdyż w wielu poważniejszych wypadkach okazały się całkowicie nieodporne, co spowodowało dalsze poszukiwania, które doprowadziły w krótki czas potem do wytworzenia innych gatunków stali, mających za podstawę duży dodatek chromu i niklu. Ten gatunek posiada jednolitą strukturę, dobre własności mechaniczne i technologiczne i jest odporny na działanie większości kwasów mineralnych i organicznych, tak w normalnej jak i w podwyższonej temperaturze. Dla tych własności nazwano te stale „kwasoodpornymi".

Poza odpornością na korozję nie tracą one swych własności mechanicznych ze wzrostem temperatury w takim stopniu, jak stale węgliste. Jeżeli jednak chodzi o odporność na utlenienie w temperaturze ok. 1000°, względnie o stratę wytrzymałości w tej temperaturze, stale kwasoodporne nie mogą mieć zastosowania. Z tego względu musiano sięgnąć do stopów o jeszcze wyższym odsetku, mianowicie około 25% Cr, 20% Ni i stworzono typ stali „ognioodpornych" do temp. 1200°. Nie znaczy to jednak, by stale nierdzewne czy kwasoodporne nie były równocześnie ognioodpornymi, zasięg ich zastosowania jest jednak mniejszy, niż ostatnio wymienionych i sięga temperatur znacznie niższych.

Wymienione rodzaje stali zostały przez hutnictwo całego świata do pewnego stopnia znormalizowane i są uważane za typowe. Poza nimi poszczególne huty wytwarzają różne odmiany przez zmianę składu lub też przez wprowadzenie dodatkowych składników, poprawiających poszczególne własności. I o tych odmianach będzie mowa niżej.

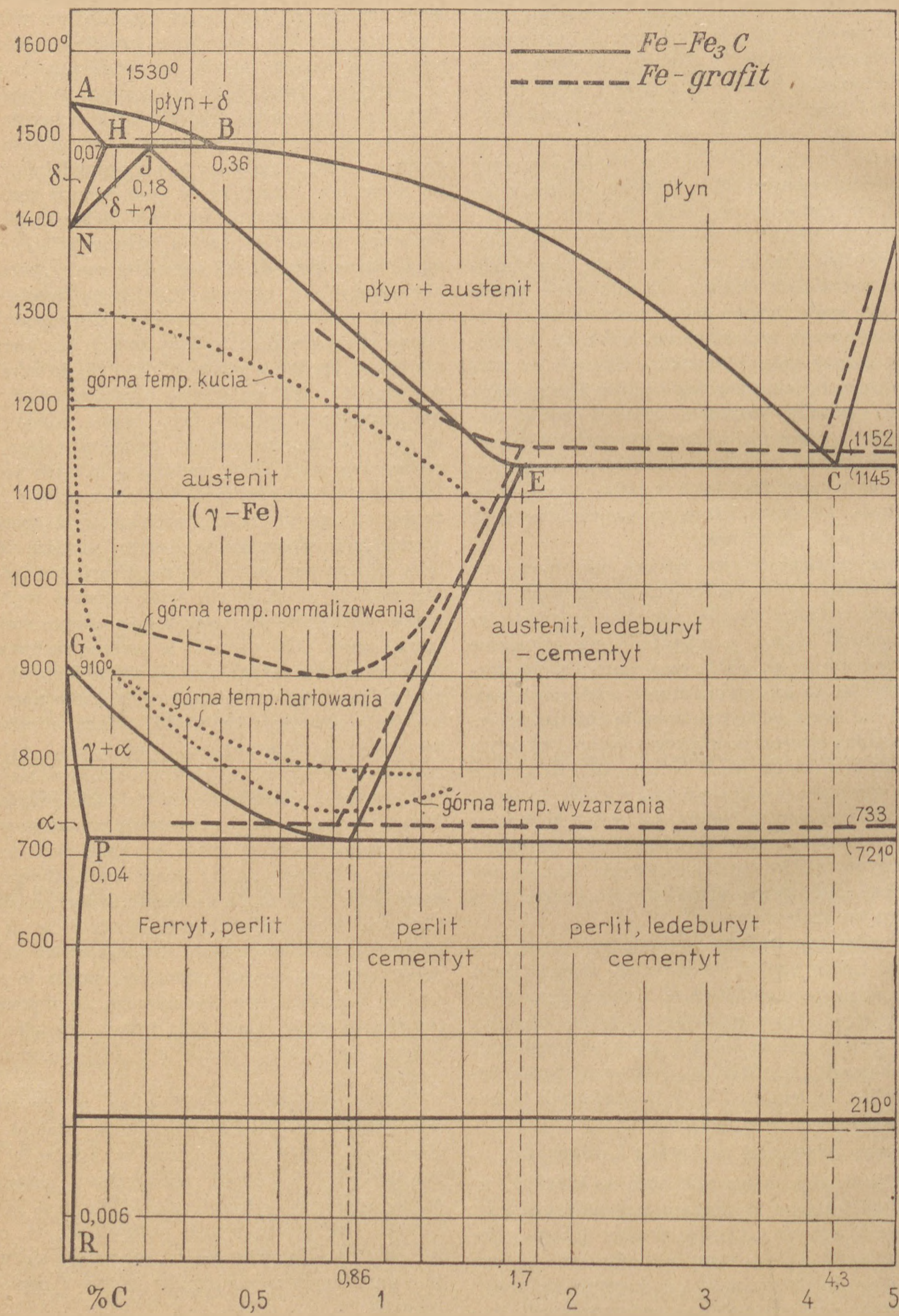
Podstawy odporności na korozję i utlenienie.

Co jest istotą odporności stali na korozję i na utlenienie? By na to odpowiedzieć należy sięgnąć do podstawowych układów stopów żelaza z poszczególnymi składnikami wchodzącymi w grę, przy czym trzeba zaznaczyć, że kwestie odporności na korozję i na utlenienie w podwyższonych temperaturach nie łączą się i będą traktowane oddzielnie, jakkolwiek stale jednego i drugiego gatunku spełniają te same zadania.

Wiadomo, że tworzywa metalowe są tym bardziej odporne na korozję, im bardziej ich struktura jest jednolita, pomijając swoisty charakter odporności danego metalu w odniesieniu do poszczególnych czynników, co zostało poprzednio nazwane „odpornością właściwą" jako odwrotność rozpuszczalności danego metalu w odnośnym czynniku. Jest to zgodne z teorią ogniw lokalnych, że różne fazy istniejące w tym samym metalu wywołują rozpuszczanie się fazy elektroujemnej. Ponieważ w każdym metalu technicznym istnieć mogą różne fazy dzięki obecności zanieczyszczeń pochodzących z procesu hutniczego, względnie wskutek istnienia różnych postaci allotropowych, przeto powstawanie ośrodków korozji jest bardzo ułatwione. By temu zapobiec, dąży się do uzyskania metali o jak najwyższej czystości, a gdy to nie rozwiązuje sprawy przy braku odporności w ogóle w danym ośrodku, hutnictwo stara się wytworzyć takie stopy metali, w których jeden lub kilka składników może istnieć w postaci roztworu stałego w metalu podstawowym (rozpuszczalniku), odpornego w danym ośrodku. Roztwór taki stanowi jednolitą fazę. Często ten jednolity roztwór uzyskuje się przez sztuczne wytworzenie warunków utrzymania go w stanie stałym (hartowanie). Gdy warunki te zostaną zachwiane, dąży on do równowagi czyli do wydzielenia składników; powstają wtedy segregacje, które normalnie psują odporność tworzywa. Odnosząc powyższe uwagi do interesującego nas tematu, należy zauważyć, że spełnienie tych warunków w stalach nie jest łatwe. Składa się na to wiele przyczyn. Najistotniejszą z nich jest obecność w stali pewnej ilości zanieczyszczeń, które w nadmiarze mogą zmienić własności żelaza wzgl. stali. Zanieczyszczeniami tymi są: siarka, fosfor, krzem, mangan i węgiel. W normalnych warunkach dąży się do obniżenia zawartości tych składników do minimum, jeżeli zaś chodzi o zawartość węgla, to normalnie jego ilość jest dostosowana do wymagań stawianych wobec stali. Rola jego w omawianych stopach jest nader ważna i o niej pomówimy osobno.

Drugą przyczyną utrudniającą w pewnych warunkach uzyskiwanie roztworów stałych są przemiany allotropowe żelaza w zależności od temperatury. Wysokość temperatury przemian można regulować odpowiednim dodatkiem składników, gdyż pewne z nich podwyższają ją, inne zaś obniżają. Tę własność wykorzystuje się właśnie przy uzyskiwaniu stopów kwaso- i ognioodpornych.

Dla zorientowania się w całości zagadnienia należy wyjść od przemian allotropowych żelaza czystego. Wiemy, że żelazo ulega dwom zasadni-

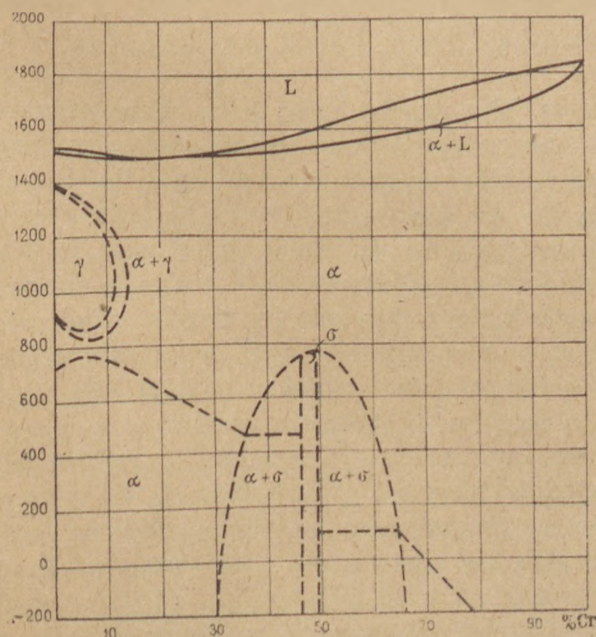


Rys. 1.
Wykres żelazo – węgiel.

czym przemianom. W normalnych temperaturach istnieje w postaci α o przestrzenno-centrycznym układzie atomów w siatce przestrzennej. W temperaturze powyżej 900° zmienia żelazo swą postać w odmianę γ występującą w układzie płaskocentrycznym. Powyżej 1400° zmienia się ponownie na odmianę δ, którą jest identyczną z odmianą α, jeżeli uwzględni się rozszerzalność siatki pod wpływem temperatury.

Jednym z najważniejszych czynników zmieniającym temperaturę przemian oraz strukturę żelaza jest w ę g i e l. Ten nieodłączny składnik stali przesuwa temperaturę przemiany α w γ do 721°, zaś γ w δ do 1145° (rys. 1.). Węgiel posiada małą rozpuszczalność w żelazie w normalnych temperaturach. Ilość węgla, która zachowuje się w roztworze w tych warunkach nie przekracza 0,006%. Natomiast w miarę wzrostu temperatury, a szczególnie po przekroczeniu temperatury przemiany α w γ, ilość jego w stanie rozpuszczonym sięga 1.7% przy 1145°. W innych warunkach węgiel występuje w żelazie w postaci węglika Fe_3C, cementytu. Roztwór stały węgla w żelazie α i δ nosi nazwę ferytu, w żelazie γ austenitu. Jak z powyższego wynika, węgiel wybitnie rozszerza zakres występowania fazy γ, gdyż przesuwa go w dół w kierunku niższych temperatur i wszerz w stronę stosunkowo dużych ilości węgla.

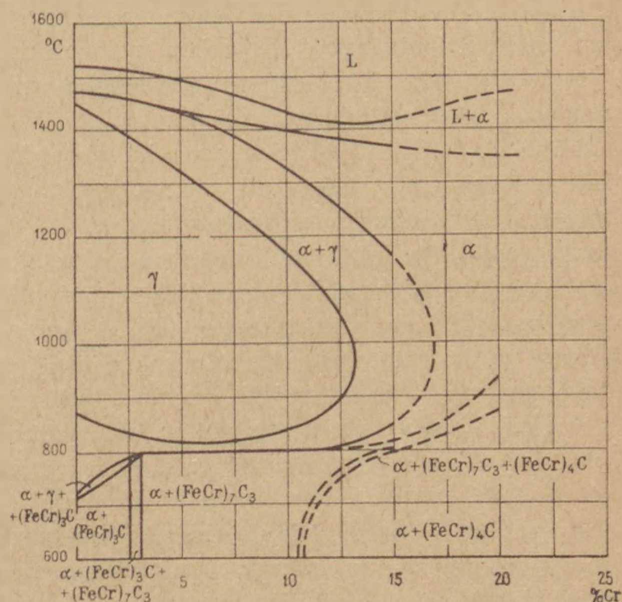
Inne składniki wpływają inaczej; jedne zwężają zakres fazy γ i łączą zakres α z δ, dając jednolitą strukturę ferytyczną, drugie rozszerzają obszar występowania fazy γ aż do normalnych temperatur ustalając w ten sposób strukturę austenityczną. Do czynników pierwszych należy chrom, krzem, molibden, wolfram i wanad, do drugich poza wspomnianym węglem, nikiel i mangan.



Rys. 2.
Układ żelazo - chrom (Kinzel - Crafts - 1937).

Podstawą wszystkich omawianych stali, rzecz jasna poza żelazem, jest chrom. Chrom tworzy w normalnych temperaturach z żelazem roztwór stały, z wyjątkiem zakresu między 30 a 65% Cr, gdzie występuje tzw. faza σ, która ma być związkiem FeCr (rys. 2). Jeżeli chodzi o wpływ na przemiany allotropowe żelaza, to chrom ze wzrostem swej ilości początkowo nieznacznie obniża temperaturę przemiany α w γ, następnie szybko podwyższa tak że przy 13% Cr faza α łączy się z δ nie przechodząc przez zakres γ. Mamy więc w zakresie stanu stałego jednolitą strukturę ferytyczną, która jest podstawą odporności na korozję: „nierdzewności" tych stali. Stal o wyższej od podanej zawartości chromu zmienia swój dotychczasowy elektroujemny potencjał na dodatni. Rozumiemy teraz dlaczego stale nierdzewne zawierają chromu więcej niż 13%. Nie powinny z drugiej strony zawierać składnika tego więcej niż 30% ze względu na występowanie wtedy kruchej fazy σ. Techniczne stopy występują właśnie w wyżej podanym zakresie.

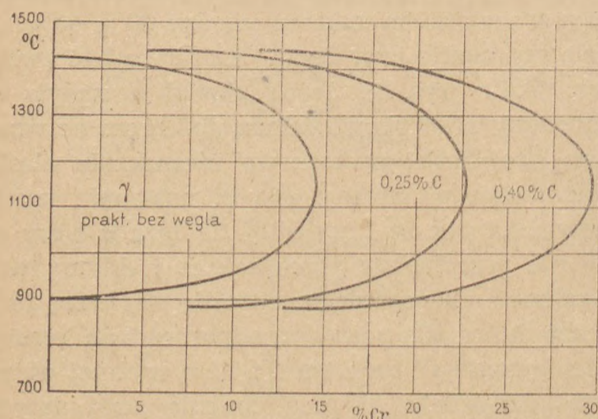
Jak poprzednio zaznaczono, nieodłącznym składnikiem stali jest węgiel, który rozszerza zakres fazy γ. W wypadku jednofazowych stali chromowych jest on składnikiem niepożądanym, dlatego też ilość jego w zastosowaniu do tworzywa na aparaturę chemiczną powinna być ograniczona do minimum (obecnie 0,08 do 0,10%) (rys 3),



Rys. 3.
Układ żelazo - chrom przy 0,1% C (Tafaute, Bennek 1938)

względnie powinna być związana, o czym będzie mowa niżej. W pewnych jednak wypadkach konieczne jest uzyskanie wyższych własności mechanicznych (wytrzymałość, twardość), których stale jednofazowe nie posiadają. Z tego względu wprowadza się pewne ściśle określone ilości węgla.

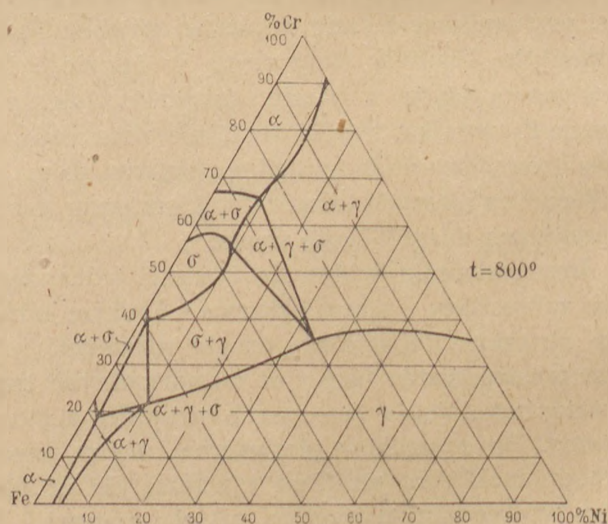
Uzyskuje się przez to przejście z wysokich do niskich temperatur przez fazę γ i możliwość obróbki termicznej (rys. 4). Ponieważ szybkość przemian jest w tych stopach stosunkowo mała, można uzyskać węgiel w postaci przechłodzonego roztworu (martenzyt i struktury przejściowe) i otrzymać wymaganą twardość przedmiotu lub też pod postacią węglików chromu i żelaza po odpowiednim żarzeniu i co za tym idzie wyższą wytrzymałość, niż przy stopach niskowęglistych, przy wydłużeniu wyższym, niż po zahartowaniu. Własności te, które przy małej szybkości przemian sięgać mogą normalnych temperatur, zależą od ilości węgla. Stale tego typu posiadają strukturę (i nazwę): półferytyczną, martenzytyczną i karbidyczną; mają one zastosowanie do wyrobu nierdzewnych narzędzi tnących (wyroby nożownicze). W tym wypadku koniecznym warunkiem nierdzewności jest wypolerowanie przedmiotu.



Rys. 4.
Schemat przesuwania się fazy gamma ze wzrostem ilości węgla w stalach chromowych. (E. C. Bain — 1926).

Jeżeli do stopu Fe-Cr wprowadzi się odpowiednie ilości niklu, który jak wiemy, jest najsilniejszym czynnikiem austenitotwórczym i nie tworzy związków z węglem, otrzymujemy roztwór stały składników w żelazie γ: jednolity austenit trwały w normalnych temperaturach. Austenit ten posiada większą odporność na działanie czynników korozyjnych aniżeli stale nierdzewne i stanowi podstawę stali „kwasoodpornych". Jako przyczynę tej odporności podają również większe zagęszczenie atomów w siatce γ. Skład tych stali jest z jednej strony ograniczony możliwością powstania układu dwufazowego przy niskich zawartościach składników (rys. 5), z drugiej strony przy dużej ilości chromu a niskiej niklu może wystąpić faza σ, która jest niepożądana. Stąd wniosek, że ilości chromu i niklu muszą pozostawać do siebie w pewnym stałym stosunku, zależnym od położenia jednego z dwu składników na wykresie Fe-Cr-Ni. Huty ustaliły skład tych stali na: 18% Cr i 8—9% Ni lub też 16% Cr i 10% Ni przy ilości węgla 0,08 do 0,10% w obu wypadkach. Wyższe ilości składników nie są stosowane ze względów ekonomicznych.

Jakkolwiek węgiel jest czynnikiem austenitotwórczym, obecność jego w tych stalach jest jednak niepożądana ze względu na jego związki z żelazem i chromem. Pewne jego ilości są zawsze obecne w stalach, lecz po normalnej dla stali kwasoodpornych obróbce termicznej istnieje on w stanie rozpuszczonym. Przy pracy w temperaturach podwyższonych (450—900°) może on wydzielić się pod postacią węglików i wytworzyć fazę obcą, która staje się przyczyną ogniw lokalnych w elektrolitach, doprowadzających do korozji międzykrystalicznej. Poza tym węgiel, łącząc się z chromem na związek, zuboża resztę roztworu o chrom i obniża jego odporność na korozję. Najbardziej prawdopodobną przyczyną powstawania korozji międzykrystalicznej jest częściowy rozkład austenitu na feryt i węgliki, zachodzący przy długotrwałym żarzeniu w podanym zakresie temperatur. Dla zapobieżenia temu niepożądanemu zjawisku, wywołującemu poważne szkody w aparaturze, skutecznym byłoby obniżenie ilości węgla poza granicę jego szkodliwości tj. poza granicę jego wydzielania się. Ponieważ granica ta leży bardzo nisko bo około 0,02% i trudno ją osiągnąć przy normalnym procesie hutniczym, przeto stosuje się wprowadzanie różnych dodatków karbidotwórczych jak tytan, tantal wzgl. niob, które łączą się z węglem na trwalsze węgliki, niż węgliki chromu czy żelaza. W wysokich temperaturach węgliki te pozostają w roztworze stałym i chrom również pozostaje w roztworze, przeto struktura stali nie zmienia się. Ilości wprowadzanych czynników stabilizujących zależą od ilości węgla i stopnia jego wiązania się z danym czynnikiem. I tak dla usunięcia niebezpieczeństwa korozji mię-



Rys. 5.
Układ żelazo - chrom - nikiel. (Schafmeister, Ergang — 1939).

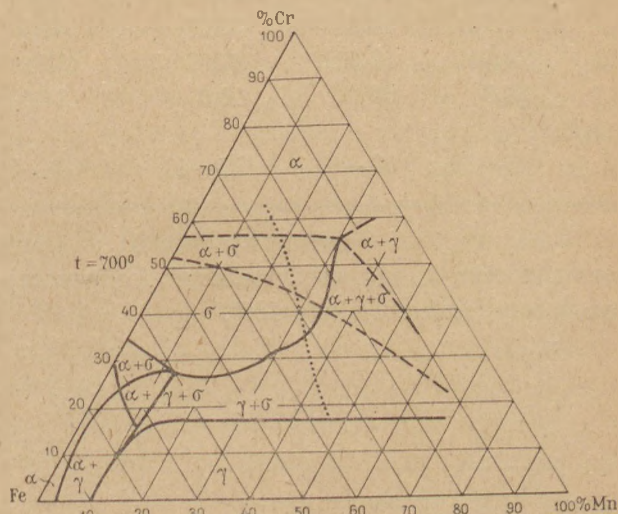
dzykrystalicznej ilość tytanu nie może być niższa od 5-krotnej ilości węgla w stali, tantalu zaś względnie niobu musi być nawet 10-krotnie więcej, niż węgla.

Dotychczas była mowa o odporności na korozję. Jeżeli chodzi o odporność na utlenianie w wyższych temperaturach, to te same stale i stopy pokrewne spełniają tę funkcję z powodzeniem, opierając się na innych własnościach. Szereg metali utlenia się łatwiej od żelaza, inne zaś trudniej. Do drugich należy miedź, nikiel, mangan, do pierwszych chrom, krzem, glin. Jeżeli te ostatnie wprowadzimy w stop z żelazem i poddamy utleniającemu działaniu, to składniki te utleniając się łatwiej, tworzą ochronną warstwę tlenku, który osłania żelazo przed spaleniem się. Koniecznym warunkiem jest dokładne przyleganie tego tlenku do stopu tak, by pod wpływem cieplnego rozszerzania się nie następowało pękanie lub odpadanie od powierzchni, a tym samym odsłonięcie świeżych powierzchni stopu. Ponadto tlenki te muszą posiadać właściwość, by pracując w gazach zanieczyszczonych różnymi składnikami nie tworzyły z nimi łatwo topliwych eutektyków, które by się stały ośrodkami dalszego dostępu tlenu. Ostatni wypadek powoduje punktowe ośrodki zgorzenia podobne do korozji punktowej.

W pierwszej linii tlenki chromu, a następnie krzemu i glinu, gdy odnośne pierwiastki są zawarte w stopie, posiadają właśnie własność mocnego przylegania do metalu tak w normalnych, jak i w podwyższonych temperaturach. Odporność na działanie tlenu jest u tych stali tym wyższa, im wyższa jest zawartość omawianych dodatków stopowych a przede wszystkim chromu. Ze wzrostem zawartości chromu odporność na utlenianie rośnie. O ile stale chromowe 13%-we wykazują odporność do 800°, to stale 17—18%-we są odporne do 900°, zaś 30%-we do 1200°.

Odporność na utlenianie tych stali w wysokich temperaturach jest ograniczona nie tyle intenzywnością opalania się, ile spadkiem wytrzymałości mechanicznej na zerwanie, na pełzanie a przede wszystkim spadkiem udarności. Dla poprawienia tych własności wprowadza się pewien stosunkowo duży dodatek niklu, który również wpływa dodatnio na tę odporność; np. stale 18/8 są odporne do 900°. Ponieważ i ta temperatura jest często za niska, przeto bywają wytwarzane gatunki stali specjalnie „ognioodporne", w których zawartość chromu dochodzi do 25%, a niklu do 20%; są to również stale austenityczne. Ponieważ w zastosowaniu tych stali nie ma obawy korozji międzykrystalicznej, więc ilość węgla jest w nich wyższa, dochodząc do 0,25%; ograniczona ona jest wytrzymałością i twardością samego tworzywa w wyższych temperaturach, w których odbywa się przeróbka walcownicza.

Poza wymienionymi podstawowymi gatunkami stali, obecnie powszechnie przyjętymi i stosowanymi, próbowano jeszcze przed wojną wytworzyć stale austenityczne w oparciu o mangan, jako czynnik austenitotwórczy, dla zastąpienia drogiego i nie zawsze dostępnego niklu. W przeciwieństwie jednak do niklu mangan łączy się z węglem na węglik i otrzymana struktura austenityczna nie jest tak jednorodna, jak w stalach chromo-niklowych. Mangan w stalach chromowych raczej obniża szybkość przechładzania roztworu stałego niż ustala austenit, a przy pracy w temperaturach podwyższonych istnieje możliwość wypadania karbidów i rozdziału austenitu na feryt i węgliki. Przy wysokich zawartościach chromu i manganu ten ostatni przesuwa występowanie fazy σ w kierunku niższych zawartości chromu (rys. 6). Z tych



Rys. 6.
Układ żelazo - chrom - mangan (Schafmeister - Ergang — 1939).

też względów austenityczne stale manganowe nie znalazły zastosowania technicznego na taką skalę, jak stale chromo-niklowe, chociaż stworzono szereg ich gatunków jak:

Cr:	12	14	22	24	%
Mn:	8	14	10	14	%

przy ustalonej ilości węgla 0,10%.

Własności stali nierdzewnych.

Stale nierdzewne ferytyczne, to znaczy tę, które najbardziej nadają się do budowy urządzeń chemicznych posiadają następujące własności:

Skład chemiczny: węgla do 0,10%, chromu ponad 13 do 30%, krzemu 0,35%, manganu 0,40%, niekiedy niklu do 0,50%.

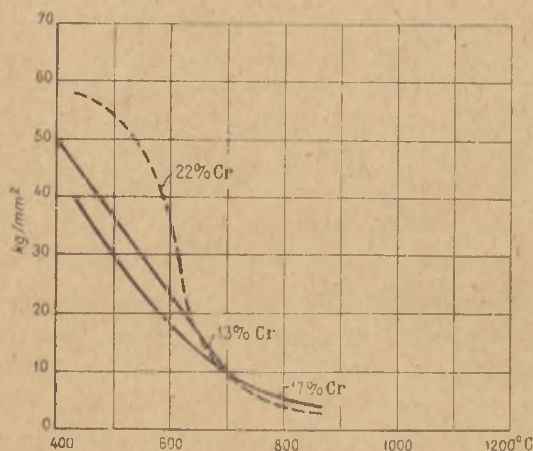
Struktura tych stali, jak zaznaczono, powinna być ferytyczna, jednorodna. Ponieważ stal ta w zasadzie nie ulega zmianom allotropowym, przeto przeróbka termiczna nie zmienia w wy-

raźnym stopniu ani własności mechanicznych, ani struktury lub ziarnistości. Są one normalnie grubo ziarniste. Zmienić wielkość ziarna można jedynie przez przeróbkę mechaniczną. Długotrwałe żarzenie w podwyższonych temperaturach powoduje dalszy wzrost ziarna. Stale te posiadając strukturę ferytyczną są ferromagnetyczne. Ferromagnetyzm ten spada już w normalnych temperaturach równomiernie ze wzrostem ilości chromu, a przy 75% Cr własności te są równe zeru.

Wytrzymałość mechaniczna stali chromowych przedstawia się dla przykładu następująco:

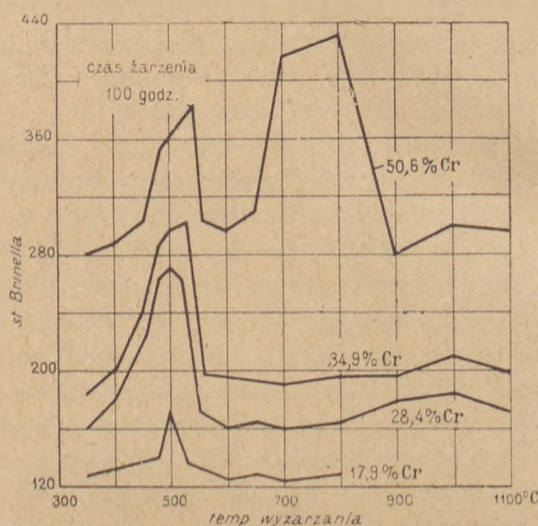
C	Cr	R kg/mm²	σ prop kg/mm²	A %
0,09	15,25	53,78	28,12	32,5
0,08	17,25	55,89	37,26	34,5
0,12	18,92	50,96	30,68	32,5
0,13	20,52	58,21	37,89	25,0
0,09	28,8	66,0	40,0	27,0
ogólnie:				
0,10	25—30	52—67	35—42	20—30

Podane wartości odnoszą się do stali w stanie znormalizowanym tzn. zahartowanym i odpuszczonym w temperaturze około 550°.



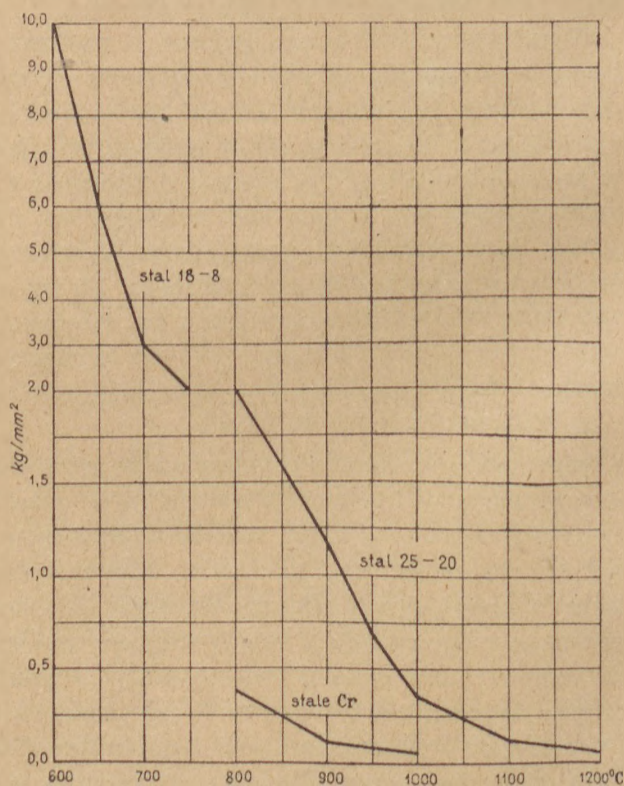
Rys. 7.
Wytrzymałość stali chromowych (stale Croloy).

Ze wzrostem temperatury stale te początkowo nieznacznie a ponad 550° szybko tracą wytrzymałość (rys. 7) i twardość (rys. 8), a granica pełzania gwałtownie się obniża (rys. 9). Udarność, której stratę nazywamy kruchością, ze wzrostem temperatury odpuszczania początkowo nie zmienia się, lecz w zakresie 450—550° gwałtownie spada dochodząc prawie do zera; po przejściu tego zakresu rośnie ponownie dochodząc ponad wartości uzyskiwane w temperaturach poniżej 400°. Drugi zakres kruchości stali chromowych objawia się w temperaturach 700—800° dla stopów z zawartością chromu ponad 40%. Niezależnie od wyżej podanego zakresu temperatur wyżarzania udarność spada ze wzrostem ilości chromu, bez względu na



Rys. 8.
Wpływ temp. żarzenia na twardość stali chromowych (Houdremont — 1913)

ilość węgla i na poprzednią przeróbkę mechaniczną. Granica stanu ciągliwego i kruchego zmienia się z ilością chromu i temperaturą; gdy przy stalach 13-%-wych leży poniżej temperatury pokojowej, już przy 18%-wych leży wysoko powyżej



Rys. 9.
Granice pełzania stali nierdzewnych, kwaso- i ognioodpornych (stale Krupp'a).

niej. To zjawisko ma tę dobrą stronę, że choć stal jest krucha w temperaturach normalnych, to przy pracy w temperaturach podwyższonych może być ciągliwa. Bliższych danych co do tego zjawiska brak.

Przewodnictwo cieplne jest zależne od ilości chromu w stali i jest z reguły niższe od przewodnictwa stali węglistych. Np.:

	Żelazo czyste	Stal o 13	15	18	25	30% Cr	
według Houdremonta	0,163	0,06		0,04	0,039	0,040	cal/sec/cm/°C
według R. Kinzela			0,060		0,059		

i wzrasta z temperaturą przy stalach powyżej 10% Cr.

Rozszerzalność cieplna, która dla żelaza wynosi

w postaci:	α	γ	δ
	12	22—25	16.10^{-6}

dla stali chromowych jest niższa, spada ze wzrostem ilości chromu i rośnie z temperaturą:

stal o	12	17,5	24,5	32,5% Cr
	11,15	10,7	10,4	$10,2.10^{-6}$

Własności stali kwasoodpornych (18/8).

Skład tych stali, podany poprzednio, należy uzupełnić normalnymi dodatkami, pochodzącymi z procesu hutniczego:

C	Cr	Ni	Si	Mn	S	P
0,08—0,10	18	8—9	do 0,70	do 0,40	do 0,03	do 0,03%

W normalnych stalach dodatki krzemu, manganu, siarki i fosforu są przypadkowe. Poniżej jednak będziemy mówili o nich, jako o dodatkach celowych dla wywołania pewnych własności. Dodatek krzemu nie powinien być niższy niż 0,20%, gdyż składnik ten wpływa korzystnie na spawalność tych stali.

Struktura, jak poprzednio wspomniano, jest austenityczna jednorodna, jednak nie zawsze trwała. Na jej zmianę wpływa długotrwałe żarzenie w temperaturach podwyższonych (poniżej 900°) lub też zgniot. Zgniot na zimno również powoduje rozdział faz i zmienia jednolitość struktury. Wytłumaczenia tego zjawiska brak.

Jednolitą strukturę austenityczną otrzymuje się przez ogrzanie do temperatury 1000—1150° i przez szybkie ochłodzenie np. w wodzie. Stal staje sie wtedy bardziej ciągliwa i miękka. Zabieg ten jest konieczny szczególnie po plastycznej przeróbce na zimno lub też po żarzeniu w temperaturach krytycznych. Jeżeli stal ogrzewa się do temperatur bliskich temperaturze topliwości i nagle schłodzi, można wówczas zatrzymać część jej składu w fazie δ i otrzymać również układ dwufazowy, co jak wiemy, jest niepożądane.

Stal ta, jak wynika z jej struktury nie jest magnetyczna, co ją łatwo odróżnia od innych gatunków, szczególnie od nierdzewnych. Gdy wykazuje słaby ferromagnetyzm, świadczy to o niejednolitej strukturze powstałej przez wadliwą przeróbkę termiczną lub plastyczną.

Wytrzymałość na zerwanie stali w stanie znormalizowanym wykazuje niezbyt wysokie wartości, przy dużym wydłużeniu i udarności. Wartości orientacyjne przedstawiają się następująco:

R kg/mm²	δ prop kg/mm²	A%
56—70	24—35	50—65

Po zimnej obróbce wytrzymałość rośnie ze stopniem zgniotu i osiągnąć może do 250 kg/mm², normalnie dochodzi do 150 kg/mm². W tym samym stopniu spada wydłużenie, a rośnie twardość. Pamiętać jednak należy, że obróbka plastyczna na zimno wywołuje przemianę austenitu i wszystkie ujemne spowodowane nią skutki (stratę odporności na korozję). Wzrost ilości niklu usuwa ten niepożądany objaw.

Stal 18/8 żarzona w temperaturach 450—900° wykazuje spadek wytrzymałości, wydłużenia i udarności. Ta ostatnia własność jest najbardziej wrażliwa na proces wyżarzenia i to tym bardziej, im temperatura wyżarzania jest wyższa i im dłuższy okres jej działania. Np. po wyżarzeniu w temp. 600° w różnych okresach czasu udarność spada z 24 na 20,8 kgm/cm², zaś przy 800° z 24 na 3,7 kgm/cm².

Wybitny wpływ na wzrost wytrzymałości i na inne własności stali 18/8 wywiera węgiel, którego zawartość jednak ze względów poprzednio omówionych nie powinna przekraczać określonej wysokości.

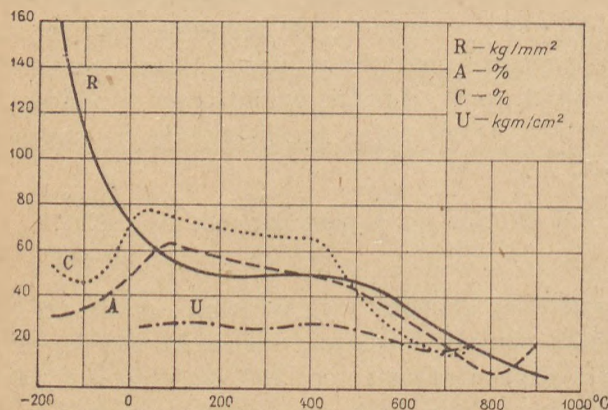
Przy wysokich temperaturach (1000—1100°), zwłaszcza przy długotrwałym żarzeniu, następuje wzrost ziarna. Poza temperaturą i czasem działania na wzrost ziarna wpływa skład stali, szczególnie ilość węgla i poprzednia przeróbka. Wzrost ziarna może mieć duży wpływ na przeróbkę plastyczną (wyciąganie) i na wygląd powierzchni. Wielkość ziarna nie wywiera wyraźnego wpływu na własności mechaniczne stali; często u stali gruboziarnistej udarność rośnie.

O ile temperatura poniżej 0° wpływa wybitnie na kruchość stali nierdzewnych, stale 18/8 nie wykazują zmian swych własności do —80°. Przy

temperaturze —215° pewna stal 18/8 wykazała następujące dane:

	R kg/mm²	δ prop. kg/mm²	A%	C%
przy temp. 20°:	73,5	40,0	56	53,5
przy temp. —215°:	185,0	85,9	25	30,5

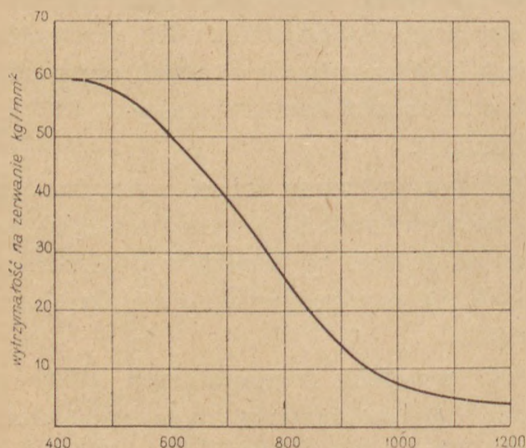
Jak z powyższego wynika, stal ta nie wykazuje dużej straty wydłużenia i przewężenia, co świadczy o tym, że nawet w tak niskiej temperaturze posiada stosunkowo dużą plastyczność (rys. 10).



Rys. 10.
Własności mechaniczne stali 18/8 w różnych temp.

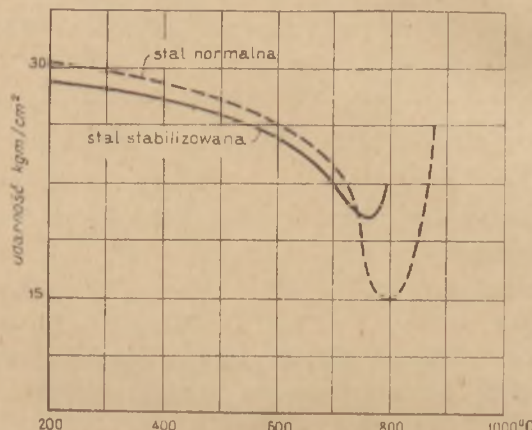
Jednak w temperaturze poniżej —180° należy liczyć się z przemianą austenitu w martenzyt i z następstwami tej przemiany.

W temperaturach podwyższonych stal 18/8 traci do 550° nieznacznie na swej wytrzymałości; większy spadek zaznacza się przy 800°, wytrzymałośc wynosi wtedy około 30 kg/mm² i niżej (rys. 10 i 12). Jeżeli stal jest ochładzana od temperatury powyżej 1100°, wtedy spadek wytrzymałości od 550° jest równomierny i gwałtowniejszy; wytrzymałość przy 800° wynosi około 5 kg/mm². Są dane, że stal o drobnym ziarnie jest bardziej plastyczna w podwyższonych temperaturach, niż gruboziarnista.



Rys. 11.
Spadek wytrzymałości stali 25/20 ze wzrostem temperatury (stal Croloy 25-20)

Stal nawet o niskiej zawartości węgla (około 0.02%) wykazuje silny spadek wytrzymałości i udarności w temperaturze powyżej 850°; staje się więc krucha. Objawu tego nie należy utożsamiać z kruchością żarzenia stali o normalnej zawartości węgla, chociaż czynniki zapobiegawcze są w obu wypadkach te same (dodatek Ti, Ta, Nb). Wzrost ilości węgla również wpływa dodatnio na usuwanie kruchości na gorąco.



Rys. 12.
Zmiany udarności stali 18/8 pod wpływem stabilizatorów podczas żarzenia w podanych temp. Czas działania: 1000 godz. — Dane orientacyjne.

Ze wzrostem temperatury granica pełzania silnie obniża się już od 500° (rys. 9). Dodatki karbidotwórcze również i w tym wypadku wpływają dodatnio.

R o z s z e r z a l n o ś ć   c i e p l n a jest blisko o 50% wyższa od żelaza i wynosi około $17,5.10^{-6}$.

P r z e w o d n i c t w o   c i e p l n e jest wyraźnie niższe od stali węglistej i wynosi w:

100	200	300	400	500°
0,039	0,042	0,045	0,048	0,051 cal/cm/sec/°C

Własności te mają, poza innymi, duże znaczenie przy spawaniu tych stali (deformacje) i przy pracy w podwyższonych temperaturach.

T e m p e r a t u r a   t o p l i w o ś c i stali 18/8 leży w granicach 1380—1410°.

Własności stali ognioodpornych (25/20).

S k ł a d   c h e m i c z n y poza wymienioną ilością chromu i niklu zawiera następujące dodatki: C 0,20 do 0,25%, Si do 2,5%, Mn do 0,70%, siarki i fosforu do 0,03%.

S t r u k t u r a nie odbiega od struktury stali 18/8; jest więc austenityczna, nie magnetyczna. Ilość węgla może być wyższa, jednak stosunek węgla do chromu nie może przekraczać 1 : 100. Przy wysokiej zawartości węgla stal staje się mniej odporna na korozję.

Stabilizacja struktury odbywa się przez „zahartowanie" od 1000—1150°. Temperatury wyższe powodują wzrost ziarna i ewentualne występowanie układu dwuskładnikowego. Obawy te mogą być poważne w wypadku zastosowania tych stali w ośrodkach korodujących. Częściej jednak sto-

suje się ją w ośrodkach utleniających, gdzie wpływ struktury gra mniejszą rolę. Szybkość rekrystalizacji austenitu jest bardzo mała.

Wytrzymałość mechaniczna w temperaturach normalnych nie wiele różni się od stali 18/8. Orientacyjnie przedstawia się następująco:

R kg/mm²	δ prop. kg/mm²	A%	C%	H° Br.
60—75	25—30	ok. 50	60—75	ok. 150

Dane te są ważne po termicznej obróbce normalizacyjnej. Jeżeli stal tę podda się długotrwałemu żarzeniu w temperaturach 700—800° nabywa ona pewnej kruchości, bez straty wytrzymałości przy wzroście granicy proporcjonalności. Kruchość ta objawia się spadkiem wydłużenia i przewężenia. Objaw ten usuwa się dodatkiem czynników karbidotwórczych.

Charakterystyczny jest dla tych stali powolniejszy spadek wytrzymałości ze wzrostem temperatury niż przy innych gatunkach, co dozwala stosowanie tego materiału powyżej temp. 1100°, (rys. 11).

Granica pełzania (dla 1000h 1% wydłużenia) w podwyższonych temperaturach przedstawia się jak niżej (p. również rys. 9):

900	950	1000	1100	1200°
1,1	0,7	0,4	0,15	0,05 kg/mm²

Rozszerzalność cieplna w zakresie 0°—600° wynosi około $17,0.10^{-6}$, jest więc taka sama jak przy stalach 18/8.

Przewodnictwo cieplne, według różnych danych, wynosi od 0,031 do 0,052 cal/sec/cm/°C.

Temperatura topliwości: 1340 do 1370°.

Wpływ dodatków na własności stali.

Powyżej omówiono typowe gatunki stali, które wyprodukowane w pierwszym stadium ich rozwoju wykazały w wielu wypadkach przy zastosowaniu pewne wady, dla których usunięcia wprowadzono dodatkowo inne składniki stopowe.

Stale nierdzewne.

Najczęstszym dodatkiem wprowadzanym celowo do tego typu stali jest nikiel. Jego maksymalna ilość nie przekracza 2%, normalna zaś zawartość wynosi 0,5%. Nikiel powoduje silny wzrost wytrzymałości i granicy proporcjonalności przy nieznacznym spadku wydłużenia i udarności po odpowiedniej przeróbce termicznej. W stalach, w których zależy nam na uzyskaniu przemian pod wpływem przeróbki termicznej nikiel własności te poprawia, jednak po wyżarzeniu w temperaturach niższych, niż przy stalach czysto chromowych. Temperatura najwyższej wytrzymałości i twardości występuje po wyżarzeniu w temperaturze 900—950°. Ilości niklu ponad 4% wywierają już niekorzystny wpływ na własności stali. Ujemny jego wpływ występuje szczególnie przy małych przekrojach przedmiotów, gdyż wtedy objawia się samohartowność stali. Wpływ dodatku niklu na odporność na korozję jest dodatni, o ile nie wywoła się struktury różnorodnej przez przeróbkę termiczną. Wytrzymałość stali z dodatkiem niklu ze wzrostem temperatury jest wyższa, niż stali bez niklu.

Przy stalach powyżej 20% Cr dodatek niklu może wynosić do 4%, o ile ilość węgla nie przekracza 0,25%. I w tym wypadku nikiel poprawia własności mechaniczne i hartowność, jeżeli na niej zależy. Trzeba się jednak liczyć z tym, że dodatek niklu może spowodować przy przeróbce termicznej powstawanie pewnych ilości austenitu, który komplikuje przeróbkę termiczną i wprowadzając dwufazowy układ strukturalny zmniejsza odporność na korozję.

Krzem w stalach nierdzewnych znajduje się w ilości około 0,35% i pochodzi z procesu hutniczego. Jeżeli chodzi o odporność na korozję, to w podanych ilościach krzem jest czynnikiem obojętnym. Przy wyższych jego zawartościach stal traci na udarności, staje się gruboziarnista i trudno obrabialna plastycznie. Natomiast z jego wzrostem rośnie odporność na utlenienie i na korozję w pewnych ośrodkach w normalnej temperaturze (kwas azotowy, kwas siarkowy 5 do 35%).

W stali o 13% Cr krzem nie jest czynnikiem decydującym, natomiast wyższe ilości krzemu są stosowane w stopach o 18% i o większej zawartości chromu, gdy stopy te stosowane są jako stale ognioodporne.

Jeżeli oprócz 1% Si wprowadzi się około 1% Cu, to te dwa składniki wywierają pewien dodatni wpływ na własności stali nierdzewnych, a mianowicie wzrasta kujność i możliwość walcowania, zaś zakres temperatur przeróbki przesuwa się ponad 815°. Wytrzymałość tych stali w temperaturze pracy 1000—1100° wynosi jeszcze 3,0 kg/mm², przy wydłużeniu około 60%. Materiał taki daje się walcować na zimno na cienkie blachy, które można poddać przeróbce plastycznej na zimno.

Mangan posiada podobny wpływ jak nikiel. Po przeróbce termicznej twardość stali rośnie, wydłużenie spada; większe więc ilości utrudniały by przeróbkę. W tym typie stali ilość jego nie powinna przekraczać 0,4%.

Molibden wprowadza się dla uzyskania drobnoziarnistości stali, obrabialności plastycznej i narzędziami tnącymi. Ilość tego składnika nie

przekracza jednak normalnie 0,5% w stalach dla przemysłu chemicznego, natomiast w stalach przeznaczonych na wyroby nożownicze dochodzi do 2%. Molibden podwyższa odporność na korozję i spawalność.

W o l f r a m podwyższa twardość szczególnie po długotrwałym ogrzewaniu w temperaturze około 500°. Wolfram jest rzadko wprowadzany w stale nierdzewne, gdyż obniża odporność na korozję.

T y t a n, t a n t a l, n i o b. Składniki te wprowadzane są w ilościach proporcjonalnych do zawartości węgla. I tak tytan w stosunku 5 : 1, tantal wzgl. niob 10 : 1. Stabilizują ferytyczną strukturę przez wiązanie węgla na węgliki, przeciwstawiając się w ten sposób powstawaniu martenzytu. Przez te dodatki stale stają się miękcze. Przy wyższych ilościach tych dodatków stal staje się znowu twardsza. Przez wprowadzenie tytanu wzgl. tantalu uzyskuje lepszą odporność na korozję i na utlenienie w temp. 870—980°. W stalach o 20 do 30% Cr dodatki te ułatwiają wyżarzanie.

A z o t. Charakterystyczną cechą tych stali jest wpływ azotu na ich własności. Azot jest czynnikiem austenitotwórczym. Poprawia on hartowność tych stali, zmniejsza kruchość nie obniżając odporności na korozję; zdecydowanie zmniejsza wielkość ziarna. Azot wprowadzany bywa pod postacią 70%-go ferrochromu naazotowanego do 0,7%. Ilość azotu w stalach 13/14 wynosić może 0,05—0,10%, w stalach 15/18 od 0,08 do 0,16% N.

S t a l e k w a s o o d p o r n e.

O ilości krzemu i manganu wprowadzanych do stali kwasoodpornych była mowa poprzednio. Składniki te nie wywierają korzystnego wpływu na strukturę i na własności stali; przy ilościach normalnie spotykanych nie mają większego znaczenia.

O wpływie tytanu, tantału i niobu, jako składnikach stabilizujących strukturę w zakresie krytycznych temperatur i jako środkach ochronnych przed korozją międzykrystaliczną, również była już mowa.

Z kolei omówię nieliczne zresztą dodatki stosowane przy tym gatunku stali.

Najczęściej spotyka się molibden, którego ilości wahają od 2 do 4%, najczęściej około 2%; stale zawierające ten składnik oznacza się symbolem 18/8/2. Dodatek molibdenu nie wpływa na wytrzymałość stali na zerwanie; również inne własności mechaniczne pozostają bez zmiany. W temperaturach podwyższonych stal taka wykazuje wyższe wartości wytrzymałościowe; i tak w 800° wartość R wynosi około 22, w 870° około 20 kg/mm². Najwyraźniej wpływa molibden na odporność na korozję i przede wszystkim z tego względu jest do tych stali dodawany. Oddziaływa on korzystnie na odporność przeciw korozji punktowej (pitting) w chlorkach oraz przeciw działaniu kwasu siarkowego i ługów pocelulozowych. W innych wypadkach odporność nie jest tak wyraźna, lecz jego dodatni wpływ jest zawsze widoczny. Również wpływa molibden nieco na odporność międzykrystaliczną; nie bywa jednak w tym celu do stali wprowadzany. Ponieważ molibden zwęża zakres fazy γ i ułatwia wydzielanie się ferytu, przeto niektóre huty podnoszą w tych stalach ilość niklu do 10% względnie ilość manganu do 2%, a to dla zapobieżenia temu zjawisku.

W o l f r a m bywa rzadko stosowany w tych stalach. Wprowadza się go dla podwyższenia wytrzymałości na pełzanie, ale wówczas należy się liczyć z większymi trudnościami przy obróbce plastycznej tych tworzyw. Uodparnia on je również na działanie natężeń zewnętrznych w temperaturach podwyższonych; w wartościach dochodzi do wytrzymałości, podanych przy wpływie molibdenu. Przez pewien okres czasu wolfram był uważany za środek przeciw korozji międzykrystalicznej, jednak późniejsze badania wykazały niewłaściwość tych twierdzeń. Również nie można go uważać za czynnik wzmagający ogólną odporność na korozję, gdyż tworzy karbidy wydzielające się przy 650° na granicach ziarn. Pewnym jest, że stale zawierające wolfram są odporne na opalanie w gazach wylotowych i dlatego przy zmienionym składzie (0,40 do 0,45% C, 12 do 15% Cr, około 13% Ni, 1—3% W) stopy te bywają stosowane na zawory wylotowe motorów lotniczych.

Stale kwasoodporne zasadniczo trudno obrabiają się przez skrawanie, gdyż pod niezbyt ostrym nożem łatwo następuje zgniot i utrudnione zdzieranie wiór. Z tego względu w USA proponują wprowadzanie do ich składu siarki względnie selenu, celem ułatwienia obróbki na automatach. Ilość siarki wahać się może od 0,20 do 0, 40%; normalny dodatek wynosi 0,20%. Zniża to nieco zwięzłość stali lecz obrabialność podnosi do wartości stali węglistej. Ponieważ stal z zawartością siarki wykazuje kruchość na gorąco, więc dla jej usunięcia wprowadza się siarczek cyrkonu, który zapobiega tej kruchości do 1150°. Dodatek siarki podobno nieznacznie wpływa na odporność na korozję tak, że do celów np. budowy samochodów stal taka może być z powodzeniem stosowana. Podobne skutki w obrabialności wywołuje dodatek selenu w ilości 0,20 do 0,30%. Nie wpływa on na wytrzymałość, obniża wydłużenie; wartości te są jednak wyższe, niż przy tych samych ilościach siarki. Odporność na korozję jest przy stalach z selenem wyższa niż ze siarką, lecz niższa niż bez

tych dodatków. Szczególnie korzystne warunki otrzymuje się przez dodatek selenu zamiast siarki do odlewów. Odlewy posiadają wtedy większe wydłużenie.

Oprócz powyższych składników wprowadzają niektóre huty do 2% miedzi, która wywiera dodatni wpływ przeciw korozji w rozcieńczonym kwasie solnym, oraz w roztworze chlorku amonu. Własności mechaniczne tych stali są niezbyt odległe od normalnych z wyjątkiem udarności, która jest wyższą. Ze wzrostem ilości miedzi rośnie kruchość stali podczas przeróbki na gorąco. Inne dodatki jak wanad, cyrkon, uran, jako dodatki karbidotwórcze, beryl i bor dla starzenia stali. oraz glin mają raczej znaczenie doświadczalne.

Stale ognioodporne.

Poza wymienionymi poprzednio dodatkami w typowy skład tych stali nie wprowadza się innych dodatków. Stale nietypowe, których jest wiele i o których będzie mowa niżej, posiadają skład różnorodny, zależny od zastosowania tworzywa. Zawierają one dodatki już to poprawiające wytrzymałość (Mo, W. Co), już to żaroodporność (Si, Al).

Technologia stali specjalnych.

Stale nierdzewne.

Przy obróbce przez skrawanie stosuje się mniejsze prędkości skrawania niż przy stalach nisko-węglistych, gdyż chrom podnosi wytrzymałość i twardość, a więc opór przeciw skrawaniu. Przy stalach w stanie znormalizowanym nie są to trudności zasadniczej natury.

Obróbka plastyczna na zimno (wyginanie, wygniatanie, przeciąganie, walcowanie) jest możliwa u niskowęglistych gatunków tych stali. Liczyć się należy przy tej operacji z umocnieniem tworzywa, a więc ze wzrostem wytrzymałości i twardości.

Obróbka plastyczna na gorąco (kucie, walcowanie, wyginanie) wymaga zachowanie ostrożności. Ze względu na wyżej podane zakresy kruchości tych stali przy przeróbce plastycznej na gorąco, należy tych zakresów unikać. Kucie powinno zaczynać się w temp. 1100 do 1175°, kończyć się zaś nie niżej jak w 800°, a więc w zakresie wysokich temperatur. Ze względu na mniejsze przewodnictwo cieplne nagrzewanie powinno trwać dłużej, niż u stali węglistych. Niższe temperatury kucia mogą doprowadzić do uszkodzenia przedmiotów jużto podczas przeróbki, jużto podczas późniejszej pracy. Wzrost ilości węgla powoduje przyrost trudności przy przeróbce plastycznej.

Przy spawaniu stali nierdzewnych należy liczyć się z reguły z trudnościami, które podczas tego procesu występują. Powodem tego jest kruchość występująca w podanych poprzednio zakresach temperatur, oraz rekrystalizacja. Nawet przy najbardziej umiejętnym spawaniu mogą nastąpić uszkodzenia jużto bezpośrednio po spawaniu, jużto w czasie pracy elementu. Do tego dodać należy zmiany składu chemicznego spoiny, która następuje szczególnie przy spawaniu acetylenowym oraz korozję międzykrystaliczną, występującą w niektórych ośrodkach korodujących. Względy te muszą być brane poważnie pod rozwagę przy projektowaniu urządzeń jako też przy ich wykonaniu warsztatowym, lecz nie powinny odstręczać od tej metody łączenia.

Spawanie gazowe jest konieczne dla łączenia blach cienkich (2,5 do 3.0 mm), lecz przy grubościach wyższych nie powinno być stosowane, choćby z tego względu, że spoina powinna być wykonana jednostronnie, co przy grubościach wyższych jest trudne do uzyskania. W razie konieczności stosowania spoiny dwustronnej, strona już spojona powinna być podgrzewana. Płomień powinien być odpowiednio duży lecz nie dawać nadmiaru ciepła, by nie wywołać wrzenia kąpieli, gdyż wtedy spoina może być porowata. Płomień powinien być bezwzględnie neutralny, gdyż nadmiar acetylenu wprowadza zbyteczny węgiel, co wywołuje utwardzenie spoiny i jej mniejszą odporność na korozję. Z drugiej strony nadmiar tlenu powoduje utlenienie stali i porowatość spoiny. Polecane jest stosowanie topników przy wykonywaniu spoin tą metodą; jednak wprawny spawacz potrafi się bez nich obyć. Ponieważ po spawaniu pozostają napięcia pod wpływem nagrzewania, ponadto zachodzi możliwość zahartowania stali na powietrzu, wzrost ziarna, oraz zmiany strukturalne wywołujące kruchość tak w spoinie jak i obok niej, przeto przedmioty spojone powinno się poddać wyżarzeniu w temp. 650 do 750°, co jednak nie zawsze da się uskutecznić. Trudności przy spawaniu gazowym rosną w miarę wzrostu ilości węgla w stali. O ile więc, jak widzieliśmy, wiele jest przyczyn wywołujących trudności przy spawaniu tworzywa niskowęglistego, to trudności te rosną nieproporcjonalnie przy stalach twardych i mogą spowodować zniszczenie przedmiotu wykonywanego tą metodą.

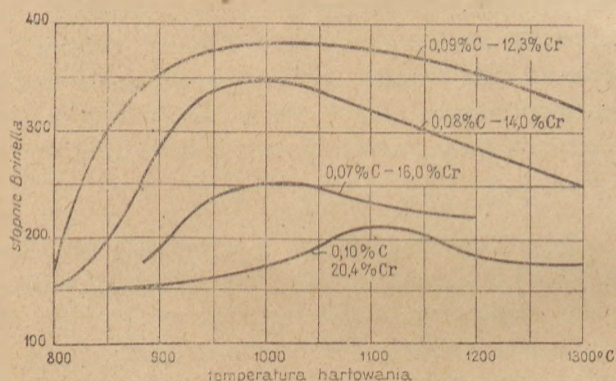
Spawanie elektryczne może być stosowane od grubości blach 2,5 do 3.0 mm. pozatem przy tej metodzie odpada wiele kłopotów, występujących przy spawaniu acetylenowym. Nagrzanie tworzywa jest mniejsze, chociaż lokalne spiętrzenie temperatury jest wyższe, to jednak umiejscowia się ono w spoinie i jej najbliższym sąsiedztwie. Nie-

ma niebezpieczeństwa zmiany składu spoiny, jeżeli elektroda jest dobrze dobrana. Przy wprawnym spawaniu niema niebezpieczeństwa wykonania spoin porowatych, gdyż elektroda topi się równomiernie. Elektrody powinny mieć przekrój nieco mniejszy niż przy spawaniu blach żelaznych, natężenie prądu również nieco mniejsze, biegunowość elektrody przeciwna. Stosowanie prądu stałego jest bardziej wskazane niż zmiennego, gdyż daje równomierniejszą spoinę.

Spawanie elektryczne nie usuwa jednak zmian w strukturze stali, występujących przy nagrzewaniu. I w tym wypadku występuje rekrystalizacja, kruchość i możliwość samohartowności, a z tym możliwość powstania pęknięć. Niebezpieczeństwa te rosną w miarę wzrostu ilości chromu, nie mówiąc o wzroście ilości węgla. Wobec tego również i w wypadku spawania elektrycznego wskazane jest wyżarzenie przedmiotu. Wyżarzenie jednak nie doprowadza do wydłużenia, przewężenia poprzecznego i udarności tworzywa macierzystego. Dobre wyniki przy spawaniu elektrycznym tych stali uzyskuje się stosując elektrody ze stali 18/8. Spoina wykonana nimi jest ciągliwa, co kompensuje napięcia występujące podczas i po spawaniu oraz zapobiega pękaniu; wobec dużej odporności tej stali na korozję niema tego niebezpieczeństwa dla spoiny.

Ciekawym objawem, występującym u stali o 25 do 30% Cr jest to, że kruchość po spawaniu ustępuje już w temp. 260°, wykonane więc części mogą bez zarzutu pracować w podwyższonych temperaturach. Korozja międzykrystaliczna, jeżeli występuje przy tych stalach, objawia się nieco odmiennie niż przy stalach 18/8, mianowicie tuż w pobliżu spoiny, gdyż rozpuszczanie się i ponowne wydzielanie węglików chromu zachodzi tutaj w temperaturach wyższych niż w stalach 18/8, bo powyżej 900°. Ten objaw korozji jest jednak mniej niebezpieczny, niż przy stalach 18/8. Zapobiega mu się również przez dodatek składników karbidotwórczych. Ze względu na wyżej wymieniony szereg trudności występujących przy spawaniu stali chromowych, niektóre huty (amerykańskie) zaprzestają produkcji stali o 17 do 18% Cr.

Stale nierdzewne stosowane w przemyśle chemicznym (o 0,10% C) podlegają pewnym zmianom własności mechanicznych pod wpływem obróbki termicznej i to tym bardziej, im niższą jest ich zawartość chromu (rys. 13). Pod wpływem hartowania rośnie w tych niskochromowych stalach wyraźnie twardość, w nieznacznym stopniu wytrzymałość, a w równie nieznacznym stopniu spada wydłużenie, przewężenie i udarność. Zmiany te stają się co raz mniej wyraźne w miarę wzrostu ilości chromu. Równocześnie ze wzrostem ilości chromu rośnie temperatura hartowania; o ile optymalna temperatura hartowania stali 13%-ej wynosi 950—1000° i uzyskuje się twardość około 380° Br w stosunku do 180° Br stali odpuszczonej, to dla stali 20%-ej wynosi ona około 1100° i doprowadza do twardości około 220° Br w stosunku do 150° Br stali odpuszczonej. Stale o wyższej ilości chromu przy wspomnianej zawartości węgla nie ulegają zmianom strukturalnym pod wpływem temperatury.



Rys. 13.
Zmiana twardości ze wzrostem ilości chromu (Monypenny – 1931)

Chłodzenie stali nierdzewnych odbywa się z reguły w oleju.

Celem usunięcia zmian powstałych pod wpływem hartowania stosuje się wyżarzanie w stosunkowo wysokich temperaturach. Spadek twardości objawia się w stalach niskochromowych od 500°, ponadto im bardziej rośnie zawartość chromu, tym bardziej temperatura spadku twardości przesuwa się w kierunku wyższych wartości. Temperatura najniższej osiągalnej twardości wynosi 800—850°. Przy wyżarzaniu należy unikać niebezpiecznego zakresu wyżarzania, gdzie następuje kruchość tworzywa, o czym poprzednio była mowa. Stale wyżarzone niewłaściwie należy ogrzać ponad 650° dla przywrócenia im normalnych własności. Stale poddane obróbce plastycznej na zimno (zgniotowi) winny być wyżarzone w temperaturze wyższej niż 600 do 650°.

Stale nierdzewne, w razie potrzeby, można poddać procesowi nawęglania i azotowania. Pierwszy proces odbywa się w temperaturze 900°, drugi w 550 do 600°. W wypadku azotowania twardość powierzchni tworzywa dojść może do 1150 jednostek Vickersa przy grubości warstwy 0,25 mm. W tych wypadkach liczyć się jednak należy ze zmniejszoną odpornością na korozję.

Stale kwasoodporne.

Obróbka przez skrawanie jest przy tych stalach stosunkowo utrudniona ze względu na ich tendencję do zgniotu. Z tego względu należy sto-

sować mniejsze kąty skrawania przy narzędziach tnących, gdyż w przeciwieństwie do stali węglistej stal ta nie odrywa się od obrabianego rdzenia i wiór należy odcinać na całym przekroju. Narzędzie musi być bezwzględnie ostre by nie wywołać zgniotu, który utwardzając materiał utrudnia obróbkę. Rozchód energii przy skrawaniu jest dwukrotnie wyższy niż przy stalach węglistych. Te same zasady odnoszą się do wycinania w wykrojach.

Obróbka plastyczna na zimno wymaga większej energii i ostrożności ze względu na łatwy zgniot, lecz jest możliwa w wszystkich przypadkach wykonywania tym sposobem przedmiotów i nie przedstawia niebezpieczeństwa uszkodzeń przez pękanie.

Obróbka plastyczna na gorąco wymaga równomiernego ogrzewania przedmiotu do temp. 1100—1200°. Jest to początkowa temperatura kucia wzgl. walcowania. Dolna granica kucia nie może być niższa niż 900°, gdyż występuje niebezpieczeństwo powstawania rys i pęknięć. Ponieważ równocześnie wytrzymałość przedmiotu jest wyższa, niż u stali węglistych w tym zakresie temperatur, przeto konieczny jest większy rozchód energii i wielokrotne ogrzewanie przedmiotu. Odpada natomiast w dużym stopniu niebezpieczeństwo opalania i powstawania zgorzeliny. Ponieważ tak obróbka plastyczna na zimno, jak i na gorąco wywołuje zgniot, który, jak wiemy, powoduje zmniejszenie odporności na korozję, przeto wskazane jest po tej obróbce traktowanie termiczne, celem doprowadzenia struktury do stanu normalnego. Zaznaczyć należy, że w tych stalach jedynie przeróbka plastyczna z następującą po niej obróbką termiczną może doprowadzić do zmniejszenia ziarna, gdyż sam proces termiczny zmiany tej nie wywołuje.

Przystępując do spawania należy pamiętać o charakterystycznych własnościach tych stali w odróżnieniu od stali węglistych, mianowicie o ich mniejszym przewodnictwie cieplnym i wyższej rozszerzalności. Podczas lokalnego ogrzewania blach będą one łatwiej i silniej się deformowały, niż blachy ze stali zwykłej. Należy więc zastosować odpowiednie przygotowanie do spawania i obrać odpowiednią metodę.

Jeżeli chodzi o wzgląd pierwszy to szczególnie przy blachach cienkich, należy dać możliwość kompensacji naprężeń przez wywinięcie brzegów lub też większe podłużne rozstawienie krawędzi spawanych, co jest konieczne przy spawaniu gazowym.

Jeżeli chodzi o wybór metody, to podobnie jak przy stalach nierdzewnych tak i tutaj należy odróżnić spawanie blach cienkich od grubszych. Do blach cienkich poniżej 2 mm nie może mieć zastosowania spawanie elektryczne łukowe, gdyż je przepala. Konieczne jest wobec tego zastosowanie innych metod. Do metod tych należą: spawanie wodorem atomowym, spawanie acetylenem oraz oporowe punktowe i rolkowe dla blach 0,5 mm i poniżej. Można przyjąć za najlepszą z tych metod spawanie oporowe; jednak nie wszędzie jest ono możliwe do wykonania tak ze względu na wykonywane przedmioty, jak i na brak odpowiednich urządzeń.

Drugą z kolei metodą, którą należy zalecić przed spawaniem acetylenem, jest łączenie wodorem atomowym. Metoda ta znana w kilku ośrodkach Polski przed wojną, traci dzisiaj również na znaczeniu z powodu braku urządzeń. Ma ona tę zaletę w porównaniu ze spawaniem oporowym, że daje się stosować częściej ze względu na kształt przedmiotu i na wymagania stawiane spoinie, choć okolice spoin ulegają w niej większemu nagrzaniu. Nie ma natomiast możliwości popsucia własności spoiny, co występuje przy spawaniu acetylenem. Przygotowanie przedmiotu jest takie same, jak w wypadku spawania gazowego.

Spawanie acetylenem musi być obecnie stosowane z konieczności, jednak wskazane jest posługiwanie się nim do blach 2 do 2,5 mm, a więc do grubości, w których nie można użyć spawania elektrycznego. Palnik należy dobierać o jeden numer mniejszy, niż do blach stalowych zwykłych. Płomień powinien być neutralny, gdyż redukujący nawęgla spoinę zaś utleniający pozostawia tlenki w spoinie tak, że w jednym i w drugim wypadku własności spoiny są popsute. W pierwszym jest ona mniej odporna na korozję, twarda i często nieobrabialna, często też pęka; utleniona zaś jest porowata. Zaznaczyć należy, że spawanie tej stali acetylenem nie jest rzeczą łatwą i musi być wykonywane przez umiejętnego spawacza. Stosowanie topników jest niecelowe.

Podczas spawania ogrzewa się sąsiedztwo spoiny od temperatury topliwości stali do narmalnej. Ponieważ proces spawania trwa stosunkowo długo, więc w strefie nagrzanej do temperatur krytycznych (450—900°) zachodzą zmiany strukturalne, które w następstwie podczas pracy przedmiotu wywołują w odpowiednich ośrodkach korozję międzykrystaliczną, charakterystyczną dla tego gatunku stali. Aby następstwa te usunąć, konieczne jest ulepszanie termiczne przedmiotu po spawaniu, o czym będzie mowa niżej. Nie zawsze jest to jednak możliwe do przeprowadzenia ze względu na brak urządzeń lub też wielkość przedmiotu. By temu zaradzić huty wytwarzają gatunki stali tzw. niewrażliwe na spawanie. Uży-

skuje się to przez obniżkę ilości węgla do minimum (obecne 0,06 do 0,07%), względnie przez dodatek tytanu, tantalu lub niobu.

Gdy grubość ścian przedmiotu dopuszcza łukowe spawanie elektryczne, co obecnie dobry spawacz osiąga przy 2,5 mm a nawet 2,0 mm, to powinno być ono z reguły stosowane. Poza innymi zaletami sposób ten ma tę wyższość nad innymi metodami, że jest łatwy do wykonania. Należy i w tym wypadku zwrócić uwagę na wielką możliwość deformacji przedmiotu, ponieważ jednak nagrzanie trwa krótko i jest bardziej zlokalizowane, nie przedstawia to takiego jak poprzednio niebezpieczeństwa. Ponadto należy zwrócić uwagę na łatwą topliwość tak stali, jak i elektrody, a zatem proces prowadzić szybko, zmniejszając natężenie prądu do koniecznego minimum, oraz zmieniając bieguny w stosunku do stali węglistej; na elektrodzie powinien być biegun dodatni, na przedmiocie ujemny. Spawanie prądem stałym daje wyniki lepsze niż zmiennym. Elektrody powinny być z zasady powlekane.

Jak poprzednio zaznaczono, spawanie to jest łatwiejsze niż przy stalach węglistych, spoina jest równa i szczelna, żużel łatwo odpada od spoiny, nagrzanie przedmiotu jest mniejsze niż przy innych metodach, a spadek temperatury jest większy, co jest, jak później zobaczymy, rzeczą ważną. Jeżeli jednak grubość ścianek przedmiotu jest większa a wskutek tego jest konieczne dłuższe nagrzanie, zwłaszcza przy wielokrotnym nakładaniu spoiny, to wówczas jest wskazane stosowanie stali niewrażliwych na żarzenie.

Jak już kilkakrotnie zaznaczono, obróbka termiczna tych stali nie ma na celu poprawienia własności wytrzymałościowych, lecz bywa stosowana celem znormalizowania, ujednolicenia ich struktury. Proces ten przeprowadza się przez ogrzanie do 1000—1100° i szybkie chłodzenie w wodzie. Uzyskuje się przez to jednolitą strukturę austenityczną, gdyż w tej temperaturze rozpuszczają się węgliki, względnie wyrównuje się struktura, która powstaje przy zgniocie. Normalizowanie to konieczne więc jest w każdym wypadku, gdy poprzednio stosowano żarzenie w zakresie krytycznych temperatur, spawanie zwłaszcza acetylenem, kucie szczególnie przy niskich temperaturach, walcowanie na zimno, wygniatanie itp. procesy, które w następstwie mogą doprowadzić do korozji. Stal po wymienionym zabiegu jest miękka, niemagnetyczna, posiada najwyższą ciągliwość i udarność, oraz jest najbardziej odporna na korozję.

Zapomocą obróbki termicznej nie można podnieść twardości tej stali. Natomiast przez przeróbkę plastyczną i następną wyżej wskazaną obróbkę termiczną uzyskuje się drobnoziarnistość stali.

Inne metody obróbki termicznej nie są bardziej celowe z uwagi na poprzednio omówioną wrażliwość tej stali na żarzenie.

Stale ognioodporne.

Przy przeróbce technologicznej stali ognioodpornych należy pamiętać o ich wysokich własnościach mechanicznych zarówno w normalnych, jak i w podwyższonych temperaturach, oraz o silnym umocnieniu przy zimnej przeróbce plastycznej. Ze względu na ich austenityczną strukturę należy zwrócić uwagę na te same momenty, co przy stalach kwasoodpornych.

Obróbka przez skrawanie jest więc przy nich utrudniona tak przez możliwy zgniot, jak też przez duży opór skrawania. Narzędzia tnące muszą być ostre, jak przy stalach kwasoodpornych a równocześnie mocne, by pokonać opór skrawania. Obrabiarki również muszą być odpowiednio wytrzymałe. Rozchód energii jest o wiele większy niż przy innych stalach.

Plastyczna obróbka na zimno, jakkolwiek możliwa ze względu na dużą plastyczność tworzywa, wymaga odpowiednio silnych narzędzi i maszyn. Obróbka plastyczna na gorąco jest stosunkowo trudna, mimo dużej plastyczności materiału. Źródłem trudności jest duża wytrzymałość tych stali w wysokich temperaturach. Z tego względu jest konieczne nie tylko użycie silnych urządzeń i narzędzi oraz stosunkowo wysoko zwiększone zużycie energii, lecz również odpowiednie przygotowanie półfabrykatów materiału do tej przeróbki. Mimo konieczności wysokiego ogrzania tej stali celem walcowania czy kucia materiał może być nie przerobiony na całym swym przekroju i mogą wystąpić wskutek tej nierównomiernej przeróbki pęknięcia wewnętrzne i dzielenie się materiału. Z tego też względu tak wlewki, jak też półfabrykaty przeznaczone do przeróbki plastycznej wykonuje się o przekrojach małych, by właśnie uniknąć wymienionych błędów. Temperatura kucia, względnie walcowania, musi być wysoka i leży między 1200 a 900°. Niższe temperatury doprowadzają często do uszkodzeń i do zgniotu. Rozdrobnienie ziarna jest możliwe również tylko podczas przeróbki w wysokich temperaturach i przez następne żarzenie. Ze względu na bardzo wolne przemiany rekrystalizacyjne podczas przeróbki, praktycznie nie ma obawy wzrostu wielkości ziarn.

Spawanie tak elektryczne jak i acetylenowe posiada tutaj w pełni zastosowanie. Jeżeli chodzi o metodę drugą, to z jednej strony wykazuje ona przy wykonywaniu te same trudności techniczne,

co przy wykonywaniu spoin w blachach kwasoodpornych, powiększone o te, które wynikają z wyższych własności wytrzymałościowych, z drugiej zaś strony odpada niebezpieczeństwo wywołane nawęgleniem spoiny, gdyż przedmioty wykonane z tych stali nie bywają stosowane do roztworów korodujących. Technologia wykonywania spoin acetylenowych jest ta sama, co przy stalach kwasoodpornych. Spawanie elektryczne jest również podobne do spawania tamtych. W obu wypadkach należy liczyć się z tym, że w razie wystąpienia napięć podczas spawania mogą zajść wypadki pęknięć wzdłuż spoin; wskazane jest wobec tego wyrównanie tych napięć drogą kompensacji. Jakkolwiek przy spawaniu omawianych odmian stali występują te same zjawiska, co przy stalach kwasoodpornych, należy pamiętać że stale te mają pracować w wysokich temperaturach, wobec czego wyżarzanie ulepszające nie jest potrzebne.

Ulepszanie tych stali, w swej metodzie jest podobne do ulepszania stali kwasoodpornych. Temperatura ogrzewania dla ulepszenia około 1200°, może mieć na celu uzyskanie jednolitej struktury i usunięcie napięć po przeróbce plastycznej tak zimnej, jak na gorąco.

Odlewy.

Dotychczas była mowa jedynie o tworzywie stosowanym pod postacią półfabrykatów walcowniczych. Wszystkie omawiane gatunki stali mogą mieć również zastosowanie pod postacią odlewów. Skład odlewów, szczególnie stali nierdzewnych różni się nieco od wyrobów walcowanych, z uwagi na ich łatwiejsze wykonanie.

Podstawą odlewów stali chromowych jest ledeburyt, którego skład zmienia się ze wzrostem zawartości chromu; im wyższa zawartość chromu tym niższa jest ilość węgla potrzebna dla utworzenia tego eutektyku. O ile dla stali o 13 do 15% Cr ilość węgla może wynosić 3,0 do 3,75%, to przy 20% Cr wynosi ona tylko 2,5—3,5% C a dla 30% Cr zaledwie 1,8—2,8% C. Na ten eutektyk składa się feryt z węglem pod postacią węglika $(Cr, Fe)_7C_3$ wzgl. $(Cr, Fe)_4C$. Przy niższych procentach chromu skład eutektyku jest inny. Zawartość krzemu, który posiada ważny wpływ na strukturę odlewu wynosi w podanych wypadkach około 2,5% Si.

W omawianym zakresie składów odlewy posiadają prawie jednolite własności mechaniczne, jak wytrzymałość na zerwanie, zginanie; twardość spada ze wzrostem ilości chromu uzyskując minimum przy około 32% Cr. Odlewy o podanych składach są wszystkie obrabialne mimo, że twardość ich jest stosunkowo znaczna, bo wynosi od 360 do 440° Br. Szybkość skrawania przy obróbce jest mała, szczególnie przy obróbce powierzchni.

Jako dodatki poprawiające poszczególne własności tego typu odlewów bywają używane: nikiel do 2,5% dla poprawy własności mechanicznych zwłaszcza na przeginanie, dalej glin, który poprawia odporność na utlenienie (podobnie jak krzem), zaś rzadziej dodawana miedź nieznacznie tylko poprawia wytrzymałość na zginanie. Odlewy narażone na utlenienie powinny zawierać 15 do 25% Cr, odporne na korozję 25 do 35% Cr.

Omawiane stopy nie ulegają zmianom strukturalnym pod wpływem obróbki termicznej, ze względu na trwałość ich węglików. Są natomiast w pewnym stopniu obrabialne plastycznie na gorąco w temperaturach ponad 900°. Po tego rodzaju obróbce wskazane jest wyżarzenie. Odlewy od 15 do 30% Cr ogrzewa się do 1000°, względnie przy ilości węgla do 3% w temperaturach niższych i chłodzi wolno na powietrzu. Przy tym procesie zachodzi obniżenie twardości o blisko 50° Br, zaś przy wyższych zawartościach krzemu a niższych węgla w stopie, różnica ta bywa jeszcze większa. Wyżarzanie powoduje ponadto wyrównanie napięć, które mogą pozostać po procesie odlewania wzgl. obróbki mechanicznej. Zaznaczyć należy, że obróbka termiczna wprowadza większe zmiany własności mechanicznych wówczas, gdy zawartość węgla jest niższą od 3%, niż gdy jest wyższą. W tym drugim wypadku zmiany nie są widoczne, natomiast niebezpieczeństwo powstawania pęknięć tak przy nierównomiernym ogrzewaniu, jak i przy chłodzeniu jest duże.

Odlewy stali chromowych mają zastosowanie do części narażonych na działanie gazów utleniających oraz na elementy narażone na działanie czynników chemicznych, których wykonanie inną drogą jest utrudnione lub całkiem niemożliwe. Odporność tego tworzywa na działanie gazów utleniających przy zawartości 25% Cr sięga do 1000°. Ze spadkiem ilości chromu odporność maleje i przy 15% Cr dochodzi do 800°. Wybitny wpływ wywiera zawartość krzemu w odlewie, gdyż z jego ubytkiem również utlenienie rośnie. Maksymalna ilość krzemu w odlewach dochodzi do 3%.

Odporność odlewów na korozję jest w zasadzie mniejsza, niż stali o tej samej zawartości chromu. Jest to jasne na podstawie poprzednio opisanych zasad odporności. Mimo tego odlewy mają zastosowanie w wielu wypadkach np. dla części pracujących w wodzie morskiej, wodach kopalnianych, w słabych kwasach (szczególnie w azotowym), oraz w atmosferze zawierającej CO_2 i SO_2.

W przeciwieństwie do odlewów stali nierdzewnych, odlewy stali kwasoodpornej i ognioodpornej nie wyróżniają się składem chemicznym od tworzywa walcowanego. Jest to zrozumiałe ze względu na cel, jakiemu mają służyć wykonane elementy. Własności odlewów nieznacznie różnią się od tworzywa walcowanego; różnić się mogą chyba jedynie tymi własnościami, jakie nadaje struktura elementu lanego i obrabianego plastycznie. Odlewy również są niemagnetyczne, plastyczne, posiadają dużą wytrzymałość na rozciąganie i udarność, są łatwo obrabialne, kujne i spawalne. Ich obróbka termiczna jest identyczna z obróbką materiału walcowanego. Jeżeli odlewy nie wykazują tych własności, należy szukać przyczyn w składzie stopu, jak i w jego strukturze.

Odporność na korozję. Zastosowanie.

Wszystkie omawiane gatunki stali bywają dostarczane przez huty w postaci prętów okrągłych, kwadratowych, sześciokątnych, blach gorąco i zimno walcowanych (cienkie), rur spawa- i bez szwu (te ostatnie w Polsce jedynie ze stali nierdzewnych) oraz odlewów. Normalnie nie wykonuje się profilów kątowych, teowych, dwuteowych i podobnych. Z podanych formatów daje się wykonać każdy aparat względnie urządzenie chemiczne. Gatunek stali przystosowujemy w pierwszej linii do środowiska, w którym element ma pracować; następnie należy brać pod uwagę kształt przedmiotu, technikę jego wykonania i inne względy. Huty produkując jakiś gatunek stali przeprowadzają z nią szereg prób laboratoryjnych a następnie ruchowych i podają w swych katalogach dane odporności na korozję oraz sposób przeróbki tak plastycznej, jak i termicznej. Jeżeli chodzi o dane zawarte w katalogach hut, to są one podawane zbyt optymistycznie, gdyż nie uwzględniają często warunków przeróbki, które w wielu wypadkach obniżają odporność na korozję. Z tego względu należy przy projektowaniu uwzględniać mniej idealne warunki wykonania, niż je podają huty, brać pod uwagę najtrudniejsze warunki pracy elementu i przyjmować przy ustalaniu potrzebnego gatunku stali pewien procent bezpieczeństwa na czynniki nieprzewidziane. W katalogach jak zaznaczono, podawane bywają czynniki, na jakie dane gatunki stali są odporne, a na jakie nie. Tutaj omówimy kilka zasadniczych ośrodków, w jakich dane stale pracują bez zarzutu, tudzież takie, w jakich należy się liczyć z niekorzystnymi wynikami.

S t a l e n i e r d z e w n e.

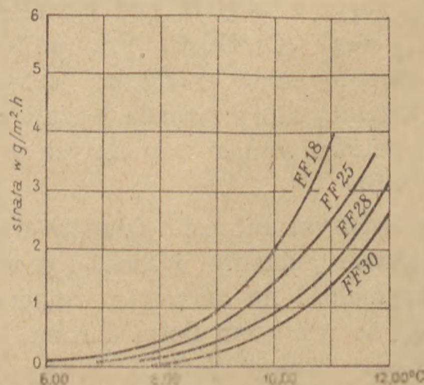
Są one ogólnie odporne na rdzewienie w atmosferze wilgotnej, utleniającej, mniej zaś odporne w atmosferze gazów przemysłowych, zawierających związki siarki tudzież w atmosferze morskiej. Jeżeli chodzi o inne ośrodki, to można z grubsza ustalić, iż na ogół są one odporne w roztworach utleniających, mniej natomiast odporne w innych. Odporność rośnie ze wzrostem gładkości powierzchni, spada zaś ze wzrostem ilości węgla, względnie z naprężeniami wewnętrznymi tworzywa.

W szczególności stal z zawartością:

13% Cr jest odporna w kwasie azotowym średnich stężeń w normalnych temperaturach, w kwasie fosforowym 10%, w większości kwasów organicznych (mrówkowy, octowy, tłuszczowe) również tylko w temperaturach normalnych, dalej w amoniaku, w wodnych roztworach ługu sodowego i węglanu sodu do 20%, w 50%-wym roztworze saletry potasowej w temperaturze wrzenia, w siarczanie miedzi, w 25%-ych roztworach siarczku i siarczanu sodu przy temperaturze wrzenia. Stal ta jest częściowo odporna wobec azotanu amonu. Nie może ona natomiast mieć zastosowania wskutek zupełnej nieodporności, ani dla kwasów solnego, siarkowego, siarkawego, ani przy wyższych stężeniach dla kwasu fosforowego, dalej dla kwasów organicznych w wyższych temperaturach, oraz dla chlorków żelaza i cynku.

Obecność 17% Cr poprawia odporność w kwasie azotowym w normalnej temperaturze przy wyższych stężeniach, nieznacznie w kwasach organicznych, w azotanie amonu w stosunku do stali o 13% Cr. Pozostaje ona nieodporną w kwasie solnym, siarkowym, wrzącym fosforowym, we wrzących niektórych kwasach organicznych (mrówkowy, octowy, mlekowy), oraz we wrzących roztworach chlorków i siarczków.

Stal o 30% Cr wykazuje wzrost odporności w kwasie azotowym w różnych stężeniach i temperaturach, w kwasie fosforowym z wyjątkiem wrzącego 80%-go, natomiast w kwasach organicznych nie wiele zmienia się na korzyść w stosunku do stali 17% Cr. Odporność wobec chłorków i siarczków poprawia się.



Rys. 14.
Opalanie się stali chromowych w powietrzu (stale chrom. Krupp'a)

Odporność omawianych stali na utlenienie w wysokiej temperaturze rośnie ze wzrostem zawartości chromu (rys. 14). Zastosowanie ich może mieć miejsce wszędzie tam, gdzie niema w gazach związków siarki. Stale o 13% Cr mogą być używane do temp. 750—800°, 17%-we do 1000°; ze wzrostem ilości chromu do 30% zastosowanie podnosi się do 1200°. W gazach zawierających siarkę odporność jest niższa, jednak z reguły wyższa niż innych stopów, nie wyłączając stali 18/8. W temperaturach ponad 600° stale te są jednak nieodporne w atmosferze czystego siarkowodoru.

Zwrócić należy uwagę przy tej sposobności na fakt odporności stali chromowych na działanie wodoru w warunkach syntez pod ciśnieniem. Jak wiadomo stale węgliste szybko tracą w tych warunkach swe własności mechaniczne. Natomiast przy stalach chromowych odporność objawia się już od zawartości 6% Cr przy ilości węgla nie przekraczającej 0,10% i rośnie następnie już powoli ze wzrostem ilości chromu, przy utrzymującej się stałej ilości węgla. Ze względu na mały wzrost odporności przy stalach powyżej 6% Cr nie jest wskazane używanie wyżej stopowych stali ze względów ekonomicznych. W każdym razie stale nierdzewne są zdecydowanie odporne w tych warunkach, chociaż są za kosztowne.

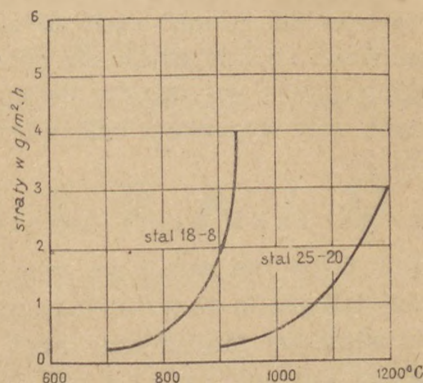
Stale kwasoodporne.

Ze względu na szeroki zakres warunków, w jakich stale te są odporne, omówię te czynniki korodujące, które działają ujemnie na ten materiał. Do nich należy w pierwszym rzędzie kwas solny, którego działanie rośnie ze stężeniem i temperaturą, następnie kwas fluorowodorowy w temperaturach normalnych, stężony gorący kwas azotowy, wrzący kwas siarkowy we wszystkich stężeniach (a także 60%-wy w normalnych temperaturach), stężony wrzący kwas fosforowy, 50-%wy wrzący kwas chromowy, wrzące roztwory chlorków miedzi, cynku i cyny, kwas mrówkowy, stężony octowy w 200°, wrzący cytrynowy, stężony ług potasowy w 360° i płynna soda (900°), 30-% roztwór chlorku żelaza (w temp. normalnych), chlor wilgotny w normalnej i podwyższonej temperaturze, brom, jod, stopiony glin, cynk, antymon, cyna ponad 500°, pary chlorowodoru w temp. ponad 100°, SO_2 w temperaturze około 900°.

Jakkolwiek lista tych czynników jest stosunkowo duża, jednak podane warunki są wyjątkowo ciężkie tak, że jeżeli ta stal nie odpowiada im, w wielu wypadkach żadne inne metale (poza szlachetnymi) nie są w możności im sprostać, wówczas przeto należy sięgać do innych tworzyw.

Nieznaczną poprawę wprowadza dodatek 2% Mo (stale 18/8/2) szczególnie w wypadkach działania SO_2 w podwyższonych temp., gorącego kwasu fosforowego, wrzącego kwasu mrówkowego, octowego, cytrynowego, chlorku cynku.

Stale 18/8 można używać w wypadku działania gazów utleniających w temp. 800—900°, mimo tego jednak rzadko są one do tego celu stosowane (rys. 15).



Rys. 15.
Opalanie się stali 18/8 i 25/20 w powietrzu (stale Krupp'a).

W odniesieniu do wodoru pod ciśnieniem stal 18/8 jakkolwiek nie ulega zniszczeniu przez wymycie z niej węgla, jak to się dzieje w wypadku stali węglistych, to jednak nabiera pewnej kruchości. Kruchość tę wywołuje wodór nasycający stal w warunkach pracy. Można ją usunąć, a więc stal regenerować, przez jej ogrzanie i usunięcie w ten sposób wodoru, czego nie można przeprowadzić przy stalach węglistych. W każdym razie odporność tej stali na działanie wodoru jest bez porównania wyższa, niż stali zwykłych.

Stale ognioodporne.

Jeżeli zawartość węgla w nich nie przekracza poprzednio podanej granicy 0,25%, to stal ta nie wykazuje gorszych wyników na korozję niż stal 18/8. W kwasie azotowym i fosforowym, nawet stężonym wrzącym, wykazuje małe straty, o wiele mniejsze niż stal 18/8. Podobnie przedstawia się sprawa z innymi czynnikami. Na kwas solny jest nieodporną, podobnie do poprzednich z wyjątkiem nisko stężonego (około 4%) w temp. pokojowej, gdzie wykazuje małe straty.

Stal ta jednak jak wiemy, nie jest przeznaczona dla ochrony przed korozją, lecz do pracy w wysokich temperaturach (rys. 15). Zwrócić przytem należy uwagę na obecność siarki w gazach. Związki, szczególnie H_2S, rozkładając się, tworzą z niklem niskotopliwy eutektyk przy 645°, który powoduje niszczenie stali. Pewnego rodzaju osłoną są tlenki powstające na powierzchni w atmosferze utleniającej, lecz zabezpieczenie to jest niepewne. Z tego powodu używać należy tej stali w temperaturach od 100—200° niższych, niż w czystych gazach utleniających.

O ile nikiel źle wpływa na stale w wypadku gazów usiarczających, o tyle w gazach z zawartością związków węgla ujemny wpływ wywiera chrom. Ten bowiem z węglem tworzy węgliki i ułatwia nawęglanie powierzchniowe, powodujące kruchość, twardość, w wypadkach gdy ilość węgla przekroczy 1%. W wypadku gdy temperatura ośrodka jest wysoka (około 1200°), nawęglanie zaś dojdzie do wysokich granic, może się zdarzyć, że punkt topliwości stali wydatnie się obniży i dojdzie do temp. pracy; stal zaczyna się wówczas topić. I w tych więc wypadkach należy temperaturę pracy obniżyć.

Inne gatunki stali (nietypowe).

Do wielu celów nie nadają się wyżej omówione gatunki stali już to ze względu na swe nieodpowiednie własności mechaniczne wzgl. na słabą odporność na korozje czy utlenienie, już to ze względu na drogie składniki stopowe. Niektóre z produkowanych przez huty stale mają znaczenie jedynie badawcze, inne znowu stosowane są często tylko do jednego celu.

Na wstępie wspomiano o stalach chromo-manganowych. Stale te należą do typu tworzyw zastępczych, gdzie tanim manganem starano się zastąpić drogi nikiel. Nie znalazły one szerszego technicznego zastosowania. Najlepsze wyniki uzyskano przy ich zastosowaniu do studzien artezyjskich.

Przy omawianiu odporności na korozję zaznaczono, że wszystkie poprzednio wymienione tworzywa są nieodporne na kwas solny, zwłaszcza o wyższym stężeniu i w podwyższonej temperaturze. Próbowano wobec tego wyprodukować stopy metalowe, któreby sprostały tym warunkom. Z pośród nich najlepsze wyniki uzyskano ze stopem Hastalloy B, produkowanym przez Haynes Stellite Co. Stop ten ma za podstawę nikiel i kobalt z nieznacznym dodatkiem żelaza (65% Ni, 30% Co). Jak z tego widać, stop ten nie wiele ma wspólnego ze stalami. Materiał ten w Europie nie ma odpowiednika i nie jest w użyciu, przede wszystkim z uwagi na swą cenę.

Inną grupę stanowią stale na zawory do motorów lotniczych i samochodowych. Materiały te pracują w trudnych warunkach, gdyż poza opalaniem się atmosferze gazów spalinowych w wysokiej temperaturze muszą posiadać odpowiednią wytrzymałość na natężenia dynamiczne i wysoką granicę pełzania. Normalnie stosowano tutaj stale nierdzewne z wyższą zawartością węgla. Nie spełniają one jednak należycie swego zadania i dlatego starano się je zmodyfikować dodatkami i zmianą składu. Zawartość węgla w stalach specjalnych do tego celu waha od 0,30 do 0,85% chromu od 13 do 26%, niklu od 5 do 15%, chociaż bywają gatunki zawierające z jednej strony 1 do 2% Ni, a z drugiej dochodzące do zawartości 80% Ni. Dodawany wolfram nie wpływa korzystnie na opalanie się; zadanie to spełnia natomiast krzem, którego ilość dochodzi do 3,5%, zaś molibdenu do 3,0%. Są to więc stale z gatunku ognioodpornych o wyższej zawartości węgla.

Na łopatki turbinowe nadają się stale odporne na korozję, erozję i na natężenia dynamiczne. Wymaganiom tym czynią zadość stale z gatunku kwasoodpornych 18/8 o nieco wyższej ilości węgla, lub też ognioodporne 25/20, lecz bywają używane też stopy specjalne o zmienionym składzie, przyczym węgiel dochodzi do 0,25%, nikiel 8 do 30% (a czasem do 80%), chrom 9 do 25%, krzem 3,0%, mangan 1,0%, wanad około 0,20%, molibden 2 do 4%, wolfram do 3,0%, tytan do 2,%, czasem kobalt do 2,0%. Rzecz jasna nie zawsze wszystkie wymienione składniki zawarte są w każdym stopie, lecz raczej różne ich kombinacje. Ogólnie są to stale podobne do wyżej wspomnianych używanych na zawory do motorów, mają jednak mniejszą ilość węgla, są więc plastyczniejsze i mniej twarde.

Od materiałów do budowy oporników elektrycznych wymagane są duży opór elektryczny, raczej rosnący niż spadający z temperaturą, dobre przewodnictwo cieplne, odporność na opalanie i wysoki punkt topliwości. Wzrost oporu z temperaturą osiąga się przez dodatek glinu do stali. Z tego też względu stale przeznaczone na przewody opornikowe zawierają w pierwszej linii glin, następnie krzem, za podstawę zaś mają chrom. Ilość chromu zależy od temperatury, w jakiej przewody mają pracować i dochodzi do 37%, najczęściej waha między 8 a 15%, ilość glinu sięga 7,5%, krzemu 3,0%. Ilość węgla zależy od zawartości chromu w stali i waha od 0,10 do 0,60%, czasem spotykany jest kobalt do 2,0%. Przy niskich procentach chromu temperatura zastosowania przewodów nie przekracza 800°, przy wysokich 1100°.

Wyżej wymienione materiały nie wyczerpują, rzecz jasna, wszystkich typów produkowanych przez poszczególne huty, które zależnie od zapotrzebowania przystosowują gatunki stali do danych warunków. Jednakowoż, jak można się było przekonać z poprzednich uwag, stale można do

pewnego stopnia usystematyzować na poszczególne grupy, w których orientując się, można na podstawie katalogów zawsze dobrać najodpowiedniejsze tworzywo do danego celu.

LITERATURA:

A. B. Kinzel i Russel Franks, Wysokochromowe nierdzewne i żaroodporne stale. (Tłum. ros. N. N. Timoszenko, 1945).

E. Houdremont, Handbuch der Sonderstahlkunde, 1945.

J. H. G. Monypenny, Stainless Iron and Steel, 1931.

RÉSUMÉ

Après avoir résumé brièvement les propriétés des aciers spéciaux ainsi que les méthodes de les travailler, l'auteur parle de l'application de ces aciers à la construction des appareils chimiques.

PRZEGLĄD LITERATURY

Aparatura chemiczna.

Grafitowe wymienniki ciepła. C. E. Ford. Chem. Eng. **54**, I. 92, II. 132 (1947).

Przez sprasowanie węgla bezpostaciowego i grafitu otrzymuje się materiały bardzo odporne na korozję. Nie nadają się one jednak do wyrobu i na wykładziny zbiorników ponieważ są porowate. Zarabiając węgiel lub grafit z masą plastyczną w stanie nieutwardzonym, formując i następnie utwardzając masę plastyczną, otrzymuje się materiał o niezwykle cennych własnościach. Jako domieszki używa się mas fenolowo-formaldehydowych i fenolowo-furfuralowych. Nowy materiał może być formowany w najrozmaitsze kształty: cegły, płyty, rury, zbiorniki, wieże, nawet wentyle i pompy. Jego własności mechaniczne są dobre i daje się wygodnie obrabiać. Przewodnictwo cieplne materiału otrzymanego z węgla jest małe, natomiast zrobiony z grafitu odznacza się doskonałym przewodnictwem cieplnym, trzy razy większym niż stal węglista. W połączeniu z wielką odpornoścja na korozję daje to możliwość wyrobu chłodnic i wymienników ciepła dla silnie korodujących cieczy i gazów.

Opisany materiał, znany pod nazwą „Karbate" jest używany od około 10 lat w setkach instalacji, tak że jego własności są już dokładnie zbadane. Autor przytacza dużą ilość zastosowań, z których kilka podajemy poniżej. Należą tu kondensatory przy chlorowaniu kauczuku, odporne na CCl_4, Cl_2 i HCl, aparaty do koncentrowania NaOH do 50%; chłodniki, kondensatory, absorbery i kotły do HCl; kotły, podgrzewacze i chłodniki do koncentracji H_3PO_4 do 85%; aparatura do $K_2S_2O_8$ w lekko kwaśnym roztworze; kondenzatory do gazów zawierających SO_2, powietrze i wodę. Duża tablica podaje połączenia na które „Karbate" jest odporny. Wynika z niej, że nie poleca się używać tego materiału jedynie do HF powyżej 60%, HNO_3 powyżej 40%, H_2SO_4 powyżej 96% i następnie do jodu, bromu i fluoru.

Drugi artykuł podaje szczegóły konstrukcji i wyniki zastosowań w różnych instalacjach. (Błasiak)

Technologia nieorganiczna.

Ciągłe mieszanie przy fabrykacji podwójnego superfosfatu. G. L. Bridger, R. A. Wilson, R. B. Burt. Ind. Eng. Chem. **39**. 1265 (1947).

Fabrykacja superfosfatu podwójnego działaniem stężonego kwasu fosforowego na fosforyty różni się od fabrykacji zwykłego superfosfatu znacznie szybszym wiązaniem się materiału. Przy odpowiednim dobraniu stężenia i temperatury kwasu oraz stopnia zmielenia fosforytu, mieszanina kwasu i fosforytu jest płynna przez 10 do 40 sek., a następnie w ciągu 1 do2 min. tężeje tak, że może być odrazu rozdrabniana i w tym stanie transportowana na skład. Urządzenie wykorzystujące te własności jest bardzo proste. Mieszalnik w formie wąskiego i długiego leja, ma doprowadzenie kwasu w czterech miejscach górnej części leja, stycznie do ścian. Do silnie wirującego kwasu wpada w środku zmielony fosforyt. Zmieszana masa wychodzi z dolnej części leja rurą średnicy 62 mm na taśmę transportową, której długość i szybkość ruchu są tak dobrane, że na końcu taśmy już zestalony materiał wpada do dezintegratora. Tak dopływ kwasu jak i doprowadzenie fosforytu jest starannie mierzone automatycznymi urządzeniami. Instalacja do produkcji 30 t superfosfatu na 1 godz. wymaga 2 robotników do obsługi.

Wykonano próby również fabrykacji zwykłego superfosfatu. Pokazało się przy tem, że mieszanie działa bardzo dobrze i może zastąpić inne do tego używane aparaty. Wszelkie natomiast próby przyspieszenia wiązania, tak aby materiał po krótkim czasie nadawał się do rozdrabniania, nie dały wyników pozytywnych.

(Błasiak)

Technologia wysokiej próżni. R. S. Morye. Ind. Eng. Chem. **39**. 1064 (1947).

Do 1940 r. nie używano w przemyśle próżni poniżej 0,1 mm Hg. W czasie wojny technika pracy pod wysoką próżnią została tak udoskonalona, że możliwe jest prowadzenie procesów przemysłowych pod ciśnieniami niższymi od 0,1 mm Hg i w temperaturach od —100° do + 1000°.

Do uzyskiwania próżni do 10^{-5} mm Hg skalę przemysłową używa się olejowych pomp dyfuzyjnych. Próżnię w granicach 0,1 do 0,01 mm uzyskać można starannie skonstruowanymi wielostopniowymi eżektorami parowymi. Urządzenia do mierzenia są pobieżnie wymienione, wraz z podaniem zakresu ciśnień w jakich poszczególne manometry mogą być stosowane. Opisano również konstrukcję bezdławikowych mieszadeł i wentyli.

Wyparowywanie metali i soli pod próżnią poniżej 10^{-4} mm bywa używane do wytwarzania powierzchni lustrzanych np. z glinu lub chromu. Dla zmniejszenia strat światła przez odbicie pokrywa się soczewki cieniutką warstewką fluorku magnezu, uzyskując w nie-

których przyrządach do 3 razy więcej światła przechodzącego. Osadzanie warstewek metali w celach ozdobnych stosuje się również na wielką skalę, zwłaszcza do przedmiotów z mas plastycznych.

W czasie wojny rozwinęła się wysoko próżniowa metalurgia, zwłaszcza otrzymywanie magnezu przez redukcję palonego dolomitu żelazokrzemem, w temp. 1175° i 10^{-5} mm ciśnienia. Wiele innych podobnych reakcji jest opracowywanych i zdaje się, że będą one mogły konkurować z dotychczas stosowanymi sposobami. Do tych należy otrzymywanie litu przez redukcję LiOH żelazokrzemem w obecności CaO w 1000° i pod ciśnieniem 0,005 mm, otrzymywanie wapnia przez redukcję CaO glinem w 1100° i 0,01 mm, otrzymywanie sodu działaniem karbidu na sól kuchenną w 800° i 0,01 mm, czystego żelaza przez redukcję tlenku w 800° i 0,1 mm.

Drugim zastosowaniem wysokiej próżni w metalurgii jest odgazowanie metali przez topienie i odlewanie pod próżnią. Procesy takie bywają stosowane już w tonowych ilościach na dzień i dadzą się niewątpliwie stosować na większą skalę.

Coraz więcej zastosowań zdobywa destylacja pod wysoką próżnią. Ta tzw. destylacja molekularna pozwala na rozdzielanie i czyszczenie wysoko molekularnych substancji, bardzo wrażliwych na temperaturę i czas ogrzewania. Ostatnio nawet opracowano urządzenia pozwalające na frakcjonowanie w warunkach molekularnej destylacji.

Ostatnim wreszcie zastosowaniem jest suszenie wrażliwych substancji organicznych (penicylina, soki owocowe). Przy tem zostały opracowane nowe sposoby kondenzacji pary umożliwiające utrzymywanie ciśnienia na 0,1 mm przez stosowanie niskich temperatur i ciągłe usuwanie wytwarzanego w kondenzatorze lodu.

(Błasiak)

N O W E K S I Ą Ż K I

Biblioteka lekarza przemysłowego (Nr 1—3). W okresie ostatnich dwóch lat pojawiły się nakładem Lekarskiego Instytutu Naukowo-Wydawniczego w Warszawie trzy broszurki, dotyczące hygieny i chorób zawodowych. Pożyteczny ten rodzaj piśmiennictwa trzeba powitać z pełnym uznaniem.

Dr Henryk Mierzecki, Zagadnienia dermatologii pracowniczej, Warszawa, 1946. Str. 40. Format A5.

Jest to rozprawa przeznaczona głównie dla lekarzy. Na wstępie zajmuje się autor mianownictwem i systematyką, zaproponowaną przezeń w tej dziedzinie na międzynarodowym zjeździe dermatologów w r. 1935. W następnym rozdziale, zatytułowanym: „Morfologia i etiologia chorób skóry pracowniczej" zostały wymienione przyczyny uszkodzeń skóry, wywołanych przez czynniki mechaniczne, cieplne, atmosferyczne, chemiczne, pasożytnicze, nowotwory i działania allergiczne. Autor przeprowadził badania dla 120 zawodów i ustalił charakterystyczne znamiona dermatoz zawodowych. W końcowym rozdziale, poświęconym leczeniu i zapobieganiu, nacisk i wiele miejsca poświęca profilaktyce chorób. Kończy ostrzeżeniem pod adresem kierownictwa fabryk, by nie lekceważyły chorób skórnych, gdyż te poważnie zmniejszają wydajność pracy.

Prof. Dr Brunon Nowakowski, Żywienie w związku z pracą, Warszawa, 1947. Str. 30. Format A 5.

W uwagach wstępnych położono szczególny nacisk na stosowne odżywianie, z uwagi na niebezpieczeństwo obniżenia odporności organizmu, spadku tolerancji wobec zatruć zawodowych i obniżenia wydajności pracy. W dalszych wywodach podano podstawową jednostkę konsumpcyjną dla dorosłego mężczyzny, (oraz jej ułamki dla kobiet, dzieci etc.) ustaloną przez Ligę Narodów. Autor omawia pokrótce znaczenie poszczególnych składników odżywczych, podaje opis awitaminoz i szereg wskazówek dietetycznych. Pożądanym byłby szerszy opis awitaminoz i ich przyczyn, oraz obszerniejsze przykłady dla ilustracji wskazówek dietetycznych, co byłoby znacznym ułatwieniem dla szerszych kół inteligencji, a zwłaszcza nauczycielstwa, mogącego wiele przyczynić się do spopularyzowania tego zagadnienia drogą odczytów. Interesującą tę broszurę autor zaleca lekarzom fabrycznym, nadzorującym kuchnie i stołówki swoich zakładów pracy.

Prof. Dr Franciszek Walter, Nowotwory zawodowe skóry, Warszawa, 1947. Str. 30. Format A 5.

Wstęp zajmuje się patogenezą i zagadnieniem dziedziczenia nowotworów, poczem następuje wcale szczegółowy opis odmian i postaci tzw. chorób przedrakowych. Dalej wymienia autor szereg czynników rakotwórczych i zaleca ostrożność w leczeniu substancjami chemicznymi o działaniu rakotwórczym, a zwłaszcza częste badania przez lekarzy fabrycznych pracowników mających bezpośrednią styczność z substancjami, znanymi jako wywołujące powstanie raka; w ten sposób można przez wczesne wkroczenie zapobiec rozwinięciu się choroby. Rozwój badań nad rakiem został przedstawiony na tle historycznym i dzięki temu książeczka stanowi interesującą lekturę i dla nielekarzy. Specjalnie dla chemików jest pożądane zapoznać się z tym zagadnieniem, z uwagi na zagrożenie pracowników naszego przemysłu szeregiem pozornie niewinnych substancyj, które okazały się jednak czynnikami rakotwórczymi.

(W. Kozak)

Wydawca: Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego w Polsce

Redaguje: Komitet Redakcyjny.

Redakcja i Administracja: Gliwice, ul. M. Strzody 23. Telefon: 39-09.

B. 16510 - Drukarnia Nr. 4 Gliwice, M. Strzody 9. Nr. 1603